

# 中国、韓国、日本産数種天然調味料の化学的特性に関する研究

著者	任 恵峰
学位授与機関	東京水産大学
学位授与年度	1993
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1342/00000733/">http://id.nii.ac.jp/1342/00000733/</a>

論文博士

中国、韓国、日本産数種天然調味料の  
化学的特性に関する研究

Studies on the Chemical Characteristics of some of  
Chinese, Korean, and Japanese Natural Seasonings

平成5年度  
(1994年3月)

任 恵 峰



報告番号	論博第	号	氏名	任 恵 峰
------	-----	---	----	-------

## 中国・韓国・日本産数種天然調味料の化学的特性に関する研究

本研究は醤油や食酢のような伝統的調味料と天然エキスについて、地域ごとの食品化学的特性と安全性、および製造に関するいくつかの問題を明らかにしようと考えて行った。

まず第一章では表記三か国の伝統的調味料のうち、醤油と食酢の歴史を調査し、天然エキスの現状と将来展望を文献で調べ、総括した。その結果、伝統的調味料は地域ごとに製造法、原料等が相当に異なり、地域住民の食嗜好とも深い関わりを持つことが分かった。

第二章では日本の濃口醤油を基準とし、中国および韓国産醤油の評価を行った。遊離アミノ酸はGluが共通して最も高かった。中国では一部、小麦の代りに麴を原料とするため、Gluがやや低くLysが高い傾向が共通して認められた。一方、韓国産醤油は大部分、酸分解アミノ酸液を配合していたため、Gluが中日製品に比べると極めて高く、全般に甘味が強かった。魚醤油の場合、固定化酵素を用いた工業的製品と伝統的な自己消化製品とでは、アミノ酸量が相当異なることを示した。有機酸組成は、中国製品の場合南部と北部とではかなり異なっていたが、これには使用菌株の違いも影響しているものと推定された。韓国産ではアミノ酸液由来のレブリン酸が共通して見出された。また緩衝能曲線から、アミノ酸や、有機酸さらにはリン酸などの分布状態の概略が把握でき、調味料の品質管理に役立つ可能性を示した。

第三章では、三か国の食酢の諸特性の検討を行った。中日両国の伝統的食酢では味と深い関連を持つ遊離アミノ酸と、乳酸やコハク酸など、酢酸以外の有機酸含有量がいずれも一般製品と比べると10-20倍も高く、原料に応じて独特の濃厚な味と香りを醸し出していることを明らかにした。韓国産は成分的にもまた官能的にも比較的単純な酸味のみが強調された製品が多かった。

第四章では、天然エキス中の呈味と関連の深い諸成分が、いずれも緩衝能を有することに着目し、エキス緩衝能、アミノ酸組成と、製造法との関係を追究した。エキス自体の他に除タンパクしたもの、分析結果に基づいて純品で再構成した合成エキスの三者の緩衝能曲線を相互に比較し、原料の分解程度などのほか、著量分布する幾つかの特定の成分を各pH領域ごとの緩衝能の割合などから推定できることを示した。また、こくやのびなど官能上の二三の特徴と一定の関連を有することも明らかにでき、由来のはっきりしない製品の評価指標にも有用であることを示すことができた。

調味料は長期間連用するため個人累積使用量が高く、発がん性や遺伝毒性なども調べる必要がある。そこで第五章ではまず、試験系の中にヒスチジンが混在したときの影響を調べ、醤油原液のままでは定量的な取扱ができないことを明らかにした。次に、変異原性のある多環環式化合物に対して特異的に吸着性の高い『ブルーレーヨン』などで前処理して、ヒスチジン要求性変異株を用いる公定法のエイムス法で測定したところ、変異原性が全く検出されなかった。この結果、調味料中の変異原性を測定するためには、食品の常在成分であるヒスチジンが混在しても測定可能な、エイムス法以外の新しい試験条件を設定する必要があると考えられ、サルモネラTM677株による前進変異試験法の適用を試みた。本法は微量変異原性の検出に優れているだけでなく、試料中にヒスチジンがあっても影響を受けない。一般に、変異原性の他に菌に対して毒性も示す試料では、試料濃度の上昇につれて菌の死ぬ割合も高くなり、出現する変異コロニーの数が減る。この場合原報では菌全体の生存率で補正を行うが、醤油のような高塩濃度の調味料の場合、アミノ酸などの純品で調製したモデルから生じた自然突然変異コロニー数の生存率で補正した方が、正確な測定ができることを見出した。本法により三か国の醤油類37種の全検体について変異原性を評価したところ程度の差はあるが、いずれの検体にも変異原性が存在することを明らかにできた。また、前述のエイムス試験用前処理醤油を前進変異試験法で分析したところ、弱い変異原性を検出し、これらの中にエイムス法では検出できない変異原物質があることを明らかにした。続いて天然エキスの前進変異試験法による検索を行ったところ、半数の検体から変異原性が見出されたが、これらの強さは標準変異原物質(4NQO)のおよそ一万分の一以下程度であった。

第六章では、未利用の水産生物を原料として、抽出法および分解法で天然エキスを製造し、それぞれの品質を成分組成と官能評価の両面から採点し、調味料としての有効利用を試みた。化学分析の結果では、いずれのエキスも調味素材として利用できると思われた。また味と匂いについての官能評価の結果より、小型カニ類を用いたこれらのエキスは甘味と旨味に富んでおり、7種のうち3種はそのままでも食品加工に使用できることを明らかにした。

以上、本論文ではまず伝統的発酵調味料が、各地域住民の食嗜好に深い関わりを持つことを明らかにした。続いて、これらの比較食品学的研究を通して、三か国産天然調味料の共通性と独自性を明らかにするとともに、調味料の品質評価に緩衝能という新しい概念を導入した。また前進変異試験法の長所に着目し、調味料にこれを適用する場合の諸問題点について検討を行い、簡便で適切な試験条件を確立した。この方法でこれまで安全とされてきた調味料の中にも、かなりの問題が内在していることを明らかにすることができたことは、食品衛生学的に見ても極めて大きい意味を持つものと考えている。最後に、小型で未利用の水産生物資源からも、従来製品と比べても遜色の無い調味素材を作り得ることを実証し、原料が減少している天然調味料の将来に、一つの方向性を示すことができた。



# 中国・韓国・日本産数種天然調味料の 化学的特性に関する研究

序 論	1
第一章 中国・韓国および日本産天然調味料の歴史、現状と将来	8
1) 醤油の歴史と現状	8
2) 食酢の歴史と現状	18
3) 天然エキスの現状と将来展望	24
第二章 中国・韓国および日本産醤油類の特性	30
1) 試料醤油の一般的性状	30
2) 遊離アミノ酸	38
3) 有機酸と無機成分	49
4) 試料醤油の $\beta$ -緩衝能とエキス成分の関係	66
5) 試料醤油の成分プロファイルと官能特性	74
第三章 中国・韓国および日本産食酢の特性	80
1) 試料食酢の一般的性状	80
2) 有機酸	85
3) 遊離アミノ酸と無機成分	89
4) 試料食酢の $\beta$ -緩衝能とエキス成分の関係	96
5) 試料食酢の成分プロファイルと官能特性	104
第四章 日本産天然エキスの成分特性と品質評価の試み	110
1) 天然エキスの製造と利用の現状	111
2) $\beta$ -緩衝能曲線に基づく日本産天然エキスの分類	115
3) 数種天然エキスの一般成分と遊離アミノ酸	121
4) 個別のエキス成分濃度と $\beta$ -緩衝能の関係	128
5) 試料中の遊離アミノ酸、ペプチド類および水溶性タンパク質のエキス緩衝能への寄与の割合	130

第五章	天然調味料中の変異原性	140
1)	復帰変異試験法による醤油の変異原性の検討	140
2)	前進突然変異試験法による醤油中の変異原性の評価	150
3)	天然エキス中の変異原性の測定	165
第六章	未利用水産資源からの新しいエキスの製造の試み	169
1)	日本における水産生物資源の調味料への利用状況	170
2)	未利用小型カニ類から調製した天然エキスの 化学成分	172
3)	試作カニエキスのフレーバー特性と実用化の可能性	181
総括		186
謝辞		188
引用文献		189

## 序 論

食品は私たちの健康な身体を支え、活動に必要なエネルギーや栄養を供給してくれるだけでなく、豊かな食事は精神的な楽しみとゆとりさえ与えてくれる。食品の民族あるいは地域住民に固有の文化の形成に果たしてきた役割が大きい<sup>1)</sup>ことは、文化人類学者の論を待つまでもないが、食品化学の立場からこの役割を検討することの意義も決して小さくない。科学技術の進展にともない、より効率的な食生活が可能になりつつあるが、その一方で近年、先人たちの知恵と工夫の結晶である伝統的な食品に対する価値の再評価も盛んになりつつある。これらの数ある食品の中でも、調味料は私たちの食卓の彩りを賑やかにし、調理素材の持ち味を生かすために欠くことのできないものである。

調味料に関するこれまでの研究では、原料や製造条件を変えた場合に製品の品質にどのような影響が現れるか、あるいは消費者に好まれる製品を製造するためにはどのように改良すべきかといった観点<sup>2-6)</sup>からのものが多かった。しかし同種の製品を隣接する諸国から収集し、それらの成分組成の特徴とフレーバーとの関係を明らかにし、更にそれらの地域ごとの特徴にも注目して考察しようとした例は多くないように思われる。

いずれの時代においても、食文化は隣接する複数の国、あるいは地域に居住する住民が、相互に情報を提供し合い、また受け合いながら築き上げてきたものである。伝統的食品のいくつかは中国で創始され、朝鮮半島を経て日本に伝えられてきたが、同じ食品でも近年の技術の進展にともない、逆に日本から韓国、中国へ技術輸出が盛んになってきたものもある。これを調味料についてみるとたとえば前者では醤油<sup>7-9)</sup>や食酢<sup>10-11)</sup>があり、後者には天然エキスなどが挙げられる。

醤油および魚醤油はいずれも主食の一つである穀物や水産物を、菌類の酵素作用の助けを借りて発酵させ、あるいは自己消化に

より複雑な組成の呈味および香気成分からなる製品に作り上げたもので、二千年以上に及ぶ歴史的背景のある発酵製品である。しかし、中国は醤油の発祥の地でありながら、今日の製造・研究状況については不明の点が多く、特に日本語または英語で公表されている学術論文は総説を別とすれば皆無に近い。中国では近年、人口の著しい増加に伴い醤油消費量も増大しているが、製造能力が十分には追いつかず、これに対処するため醸造期間の短縮や多様な原料の利用が大きな課題となっている。これまでも低塩発酵、高温短時間醸造など、日本では余り知られていないさまざまな工夫<sup>12)</sup>が払われてきている。これらの新しい独特な製造法による製品の特性を把握することは、食品製造学的見地からも興味深いものがある。一方韓国の醤油は、日本の場合と同様に中国北部地方より伝えられたと考えられているが、中日両国と異なる点として、今日でも自家製品の隆盛、すなわち各家庭が伝統的な手法で各自の需要を賄っているという大きな社会的特徴<sup>7)</sup>を指摘できる。また、全消費量の約三分の一を占める工場製品に関しても、その70%近くが日本農林規格に示すところの混合醤油であり、成分組成、フレーバーともに独自の地域特性を有していることが指摘される。

酢は食塩を別にすれば、人類にとって最も長い歴史を持つ調味料の一つで、有史以前から使われていたようで、酢に関する最古の文献としては約5000年前のバビロニアの古文書をあげることができる。昔は醸造酒の保存状況が悪く、酢酸発酵菌などが混入して発酵したものを指したようで、『さけ（苦酒）』と呼ばれていた。中国では、紀元前三世紀ごろの周の時代の文献『周礼』にすでに酢の製造を管理する役職の名の記載があることからそれより古い歴史を持つことは明らかである。日本には五世紀ごろ中国より、米から醸造した酒と共に現在の大阪府に当たる和泉の国に伝えられ、醤油よりも早く庶民の調味料として愛用されてきた。

これに対し工業的レベルでの歴史が新しい天然エキ스는、中国や韓国でも少しずつ食品加工に利用され始めているものの、現在のところは価格の問題もあり、大量に製造あるいは利用されるまでに

は至っていない。一方日本でも、家庭内でいわゆる『だし』の形で古くから利用してきたものを別とすれば、工業的歴史は極めて新しく、1950年代後半に日本が南氷洋上で鯨肉エキスを煮取法で製造したのが最初ではないかと思われる。『エキス』という言葉自体は既に1920年代前半に、カツオブシ加工の副産物として若干量製造されただしの商品名として用いられていたが、急成長したのはやはりインスタントラーメンなど日本人の食生活の様式の急激な変化と密接に関連している。その後捕鯨禁止の世界的な動きなどに対応して、調味料業界でも天然の調味素材と化学調味料をバランス良く配合した、天然素材の持つ風味とこくを兼ね備えた『配合型調味料』の開発が盛んになってきた<sup>13, 14)</sup>。同時に、それらの品質評価も従来用いられてきた、全窒素量や水分量などでは対応が困難になってきており、複雑な組成の製品に適用できる新しい概念の導入に関してさまざまな試みがなされている。

天然調味料は長い歴史を持ち、味質の優れているものや安全なものが先人達知恵と工夫により、経験的に選択されて今日に至っている。従って食品衛生上留意すべき急性毒性のような、一般化合物の取扱上問題になる試験項目は、基本的にはほぼ不要である。しかしこれらは量的には少ないけれども、一生涯同一の商品を使い続ける可能性が高く、個人別累積使用量の極めて大きい食品であることから、遺伝毒性など次世代への影響<sup>15)</sup>を詳細に検討しておく必要がある。

分解型天然調味料のうちでも特に塩酸加水分解エキスは、遊離アミノ酸の収率に優れ、呈味力も強いためスープ原料やインスタント食品のかなりのものに配合されている。しかし高温での塩酸は、タンパク質のペプチド結合を切断するだけでなく、中性脂質であるトリアシルグリセリンのエステル結合をも付随的に切断すると言われている。この時生じたグリセリンの水酸基に塩素が付加すると、モノクロルヒドリンと呼ばれる一群のハロゲン化合物<sup>16, 17)</sup>を生じるが、これらの多くは変異原性を有しており、近年調味料業界の深刻な問題となっている。<sup>18, 19)</sup>これに対して醤油は、ヒトの

消化器官（胃）中において亜硝酸と接触した場合のモデル実験で、一定の変異原性を発現することが報告<sup>20, 21)</sup>されており、かつては安全といわれた天然系調味料もいくつかの問題を内在させているようである。

厚生省や労働省のガイドラインに基づく変異原検出法（公定法）としては、サルモネラ菌のヒスチジン要求性変異株が変異原物質により、ヒスチジン非要求性の野生株タイプに戻る現象を利用する、いわゆる復帰変異試験法（Ames法）<sup>22)</sup>が用いられている。本法は試料中にヒスチジンが存在すると、変異原物質の濃度と出現する復帰変異コロニー数の間には比例関係が失われるなどいくつかの問題点がある。これに対してサルモネラ菌のTA667菌株が変異原物質の存在により薬剤耐性を獲得するなどの前進突然変異法<sup>23, 24)</sup>は、共存するヒスチジンに影響されず、しかも変異原物質に対する検出可能領域が広いという特長を有している。しかしこの方法では、変異を起こした菌株と未変異株を識別するための薬剤を必要とし、その種類と濃度が極めて狭い領域に限定されるという実験条件設定上の困難がある。

最後に、特に近年、強い天然調味料は消費者の志向が強いが、風味豊かな水産物を原料とするエキスの場合、海洋資源の国際管理が進んだ今日では、公海上でもかつてのように自由な漁業ができなくなりつつあり、近い将来その原料確保が難しくであろう。そこでこれまでは余り利用されずに来た未利用の原料を用いた、新しい調味料の開発に関する企業の努力も盛んになっている。

以上の観点から本研究は、中国、韓国および日本産数種の天然調味料の化学的特性、品質評価および安全性の検討ならびに、それらの知見を参考に未利用資源からの新しいエキス製造の試みを目的として行われた。以下に各章ごとの目的および意義を述べる。

第一章ではまず、中国・韓国および日本の三か国において広く用いられてきた伝統的調味料のうち、醤油と食酢に関する歴史、天

然調味料（醤油、食酢および天然エキス）産業に関する現状分析と将来展望を文献および聞き取り調査により検討し、三か国における食文化の中で天然調味料の果たした意義および今後の動向を明らかにした。

第二章では、研究報告例が多く、性状もかなり明瞭に規定される日本産濃口醤油を比較検討の一つの尺度として、これまで学術論文としての報告がほとんど見られない中国および韓国産醤油の成分組成を詳細に解明し、同時に各国製品の味覚生理学的評価を行い、醤油の地域性、国民性を化学的に明らかにしたことは、食品産業上も非常に意義のあることである。

第三章では、中国、韓国および日本産食酢の諸特性の検討を行ない、中日両国の伝統的製品と、韓国を含むこれら三か国の一般製品との化学的特性およびフレーバープロファイルの違いを明らかにした。このことは、今後、伝統的調味料の製品規格の管理上だけでなく、第二章同様に食品産業上も、非常に意義のあることと思われる。

第四章では呈味に深く関連する遊離アミノ酸、ペプチド、水溶性タンパク質、有機酸、無機りん酸などがいずれも緩衝能を有することに着目し、緩衝能曲線の天然エキス品質評価指標としての可能性を検討した。その結果、 $\beta$ -緩衝能が原料の分解程度や著量分布する幾つかの特定成分の推定、あるいはこくやのびなど官能上の二三の特徴と一定の関連を有することが明らかにされ、その評価指標としての有用性が示されたことは、製造プロセス管理上重要な意義を有すると思われる。

第五章ではまず、変異原試験法改良を試み、それを用いて醤油および酸加水分解アミノ酸液などの天然調味料、約50種の安全性を検討したところ、そのかなりの部分から従来法では見逃されてきた変異原物質の存在を明らかにし得たことは、食品衛生上極めて重要な意義を有するものと思われる。

第六章では個体のサイズが小さいことや、特有の好ましくない味や匂いなどを理由として、現在のところ工業的にはほとんど利用されていない水産生物資源を原料として、抽出法および分解法により天然エキスを実験室規模で製造し、製造条件によっては大型カニ類と比べても遜色のない、調味素材を作り得ることを示したことは、次第に天然資源が枯渇する中で、食品業界の今後進むべき方向に関し、一つの重要な示唆を与えたものといえる。

なお、本論文を構成する各章の研究内容については次の通り既に公表済または投稿準備中である。

第二章：『遊離アミノ酸組成から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴』任 恵峰・林 哲仁・遠藤英明・渡辺悦生  
日本水産学会誌, 59, 1929-1935(1993).

『 $\beta$ -緩衝能から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴』任 恵峰・林 哲仁・遠藤英明・渡辺悦生  
日本水産学会誌, 59, 1937-1943(1993).

第三章：『Characteristics of Chinese, Korean, and Japanese vinegars in comparison with some of their extractive components.』H. Ren, T. Hayashi, H. Endo, and E. Watanabe  
日本食品工業学会誌 (94・03 投稿予定)

第四章：『エキスの品質評価指標としての $\beta$ -緩衝能とアミノ酸の役割』任 恵峰・林 哲仁・遠藤英明・渡辺悦生  
日本水産学会誌, 59, 177-182(1993).

第五章：『前進変異法による醤油および天然エキス中の変異原性の検討』林 哲仁・任 恵峰・遠藤英明・渡辺悦生  
環境変異原研究 (94・03 投稿予定).

第六章：『未利用小型カニ類のエキス成分と調味素材としての評価』林 哲仁・任 恵峰・遠藤英明・渡辺悦生  
日本水産学会誌, 59, 865-873(1993).



上記の他、口頭発表は次の通りである。

1992年10月：日本水産学会秋季大会（下関市、水産大学校）

『エキスの品質評価指標としての $\beta$ -緩衝能およびアミノ酸の役割』。任・林・遠藤・渡辺

1993年4月：日本水産学会春季大会（東京都、東京水産大学）

『カニ類のフレーバーに関する研究-VIII、アミノ酸等の添加・加熱処理によるエキスフレーバーの改良』能島・。任・林・原田・亀田・遠藤・渡辺

1993年4月：日本水産学会春季大会（東京都、東京水産大学）

『食品中の変異原物質に関する研究-IV、イワシ缶詰中での生成に及ぼす調味液の影響』。酒井・林・任・後藤・遠藤・渡辺

1993年4月：日本水産学会春季大会（東京都、東京水産大学）

『水産加工残滓の有効利用に関する研究-II、フィッシュソリユブルを用いたミニトマト水耕栽培』。林・林・任・遠藤・渡辺

1993年10月：日本水産学会秋季大会（長崎市、長崎大学）

『環日本海諸国産の調味料に関する研究-I、遊離アミノ酸組成から見た中国・韓国産醤油の特徴』任・。林・遠藤・渡辺

1993年10月：日本水産学会秋季大会（長崎市、長崎大学）

『環日本海諸国産の調味料に関する研究-II、 $\beta$ -緩衝能から見た中国・韓国産醤油の特徴』。任・林・遠藤・渡辺

1993年10月：日本水産学会秋季大会（長崎市、長崎大学）

『環日本海諸国産の調味料に関する研究-III、日本産の酢と比較した中国・韓国産の酢の特徴』任・。林・遠藤・渡辺

## 第一章 中国・韓国および日本産天然調味料の歴史、現状と将来

日本海に面した中国・韓国・日本などの諸地域に住む人間の生活形態を見ると、海と深いかわりを持って生活しているものも多いが、内陸部では農耕あるいは牧畜生活により生計を立ててきたものもまた少なくない。ある一定の地域の文化が、そこに住む人間の生活と密着しているのは言うまでもないことであるが、なかでも食文化は各地域の気候や産物、あるいは生活様式と特に深い関係<sup>1)</sup>を持っている。本研究でこれら三か国産の天然調味料を題材として選んだ理由の一つもこの辺にある。同じ伝統調味料といっても産地により原料や製法は勿論のこと、気温や湿度などの製造環境も相当に異なっているので、長い歴史の間には当初のものとは食品化学的に見てかなり違う特性を持つように変化してきているのではないかと考えられた。そこでまず、本研究を始めるに当たり、第一章ではこれらの歴史と現状を主に文献調査により調査し、さらには各企業への聞き取り調査も含めて将来展望を考察した。

### 第一節 醤油の歴史と現状

1. 古代の醤油の歴史<sup>7), 25-30)</sup>: 今日我々が調味料として用いているような形の醤油が誕生したのは、歴史的に見ると意外に新しく、せいぜい数百年程度に過ぎない。この点では、世界の各地に酒とともに数千年前に登場した食酢と比べると、醤油の歴史は極めて新しいといえる。

今日の醤油のような、透明で流動性の高い液体調味料とは、まったく異なるが、古代中国の周王朝時代に既に作られていた醬（ジャン）に、その原形<sup>7), 8)</sup>を見いだすことができる。周王朝は紀元前13世紀から約千年間にわたって続いた王朝であるが、その草創期の功労者といわれる周公旦が取り纏めた周代の官制書『周礼』に記載された醢人（カイジン＝醢を作る役人）が、醬に関する最古の記述ではないかと言われている。この中には、王の食卓をにぎわす食品についての記載があり、それぞれ6種類ずつの穀（乾物類）・牲

（肉類）・清（酒類および水）を食材とする料理と、多くの醬を用意しなくてはならないと書かれている。ただこの周礼には醬に関する具体的な説明はなく、後漢の学者・鄭玄の説によれば薄切りの畜肉を乾燥したものを細切し、梁麴（あわこうじ）と食塩及び酒で漬け込み、発酵させて作った粘稠性の液体調味料であるとされている。醬に関する記述は2-3世紀の書物にもしばしば登場するが、これらはいずれも動物性の肉醬や魚を用いた魚醬のようであり、現在の醤油のように大豆を用いた醬が登場するのは、更に時代が下がった北魏（386-534年）の時代である。北魏の終わり頃書かれた現存する最古の農業書『齊民要術』には、大豆を原料とした豆醬の製造法が詳細に記載されている。その概要を略記すると次のようになる。

- ① 春蒔きの黒大豆を蒸熟する。
- ② 外皮を取り除く。
- ③ 蒸した後、乾燥する。
- ④ 麦麴・小麥麴（こなこうじ）・塩・香草とよく混ぜる。
- ⑤ 容器内に密封し、発酵させる。
- ⑥ 粉碎後揉みほぐし、再度小麥麴を加え、塩水で仕込む。
- ⑦ 容器ごと直射日光に晒し、十分攪拌する。
- ⑧ 熟成させる。

ここに挙げた中国古代の豆醬の製造手順<sup>7, 27)</sup>は、現代の味噌・醤油の作り方のほぼ原形を成しているといってもよく、この方法から推測すると原料中のタンパク質が、一部緩やかに加水分解されているだけでなく、澱粉から生じた糖や有機酸なども当然特徴的な呈味の構成に寄与していたものと推定される。しかしこの当時、豆醬は調味料としてよりも、むしろ食事の際の副食物として食卓を賑わしていたようで、調味料としては乾燥納豆である豉（くき）を煮出して作った熱水抽出型アミノ酸液の方が一般的であったとされている。豉と豆醬の上澄み液（醬清＝たまり）とではどちらが時代的に古いかについては専門家の意見が分かれるところである<sup>7, 27)</sup>が、麴類を用いた加工である点を考慮すると、醬清の方がやや後の時代と考えるべきであろう。齊民要術には豆醬のほか、肉醬、草醬、蝦醬、魚醬、麦醬など10種にのぼる醬が記されており、これら

の醬類から調製した液体状の調味料を『醬油』と呼ぶようになっていった。

その後中国では、広範な地域での大豆類の栽培が盛んになり、調味料製造に用いる良質なタンパク質源（＝アミノ酸源）としての認識が高まった。それにつれて、醬は次第に大豆やソラマメなどを原料とする豆醬中心になり、海岸地帯の魚醬は塩辛類に、草醬は発酵型の野菜漬物に、肉醬は鮓（すし）にそれぞれ姿を変えて、今日に伝わっている<sup>29)</sup> といえる。中国を原産地とするこれらの豆醬類<sup>27)</sup> は主に朝鮮半島を経由して日本に伝わったほか、中国南部地方から琉球王国、台湾にも伝えられたが、南方方面は雲南地方止まりで、ベトナムにまでは広まらなかった。したがってメコン川流域を中心とする東南アジアの広範な地域で、現在なお貴重なタンパク源として、米食の副食とされている塩辛状またはペースト状の発酵食品<sup>31)</sup> は、むしろ稲作の伝播とともに周辺の諸国へ広がったと考えるべきであろう。魚醬文化圏<sup>32)</sup> については石毛<sup>33)</sup> の労作があり、大豆を中心とする穀醬文化圏とはその源を異にしていることを、度重なる現地調査で明らかにしている。

2. 中世から近代の醬油： 定着型の農耕が始まったのは、日本の場合弥生式土器文化の時代であるが、この当時の遺跡が発掘されて籾殻などの化石は発掘されても、調味料に関する歴史的遺物はまず出土することが無い。そのため、調味料に関して具体的な情報を得ることができる最も古い資料は、奈良時代前後からの文献である。

日本の飛鳥時代に当たる701年に公布された大宝律令は、中国の律令制度を模範として創られた官職を規定する基本法であるが、宮内省大膳職（おおかしわで）に『醬院（ひしおつかさ）』が設けられ、豆醬および豉を公式の機関で製造していたことが窺える。これは当時の唐の職制をほぼそのまま反映していると考えられ、醬（ひしお）・未醬（みそ＝味噌の原形）も、一般庶民の調味料として普及していたことは疑わしいが、少なくとも宮中をはじめとする上流社会でこれらが用いられていたことは間違いないと思われる。

さて、このように古代社会でも醬油は一部の社会階級の中で、貴重な調味料として珍重されてきたのは事実であるが、一般庶民の

口には程遠く、穀類や水産物を食塩で和えた調味料を自作していたというのが実情のようであった。しかしこのような製法では、食塩は他の材料と混合されても、新たな風味を作り出すことはできず、素材の持つ味と匂いに塩味を付与することしかできない。中世の日本では醤油製造の秘伝は、貴族階級から寺院のような別の意味での特権階級に受け継がれ、15世紀頃にはほぼ現在の醤油に近い形のもので作られた。ただこの頃普及し始めた製法は、それ以前に中国から伝わったものとは必ずしも同じではなく、日本の鎌倉時代に中国（宋王朝末期）浙江省の径山寺で修業した禅僧（覚心）が帰国の際持ち帰った『径山寺味噌』に大きく影響されている。すなわち、覚心は紀州の由良（現在の和歌山県湯浅町）の寺で修行に励むかたわら、近隣の住民に径山寺味噌の製法を伝授し、地域産業の振興にも努めた。しかし現在のように工業化され、品質管理が徹底していた訳ではないので、時には仕込み間違いもあり、水分の多い製品ができてしまうこともあったようである。『ブルーチーズ』の例を引くまでもなく、このような時に好奇心の強い、あるいは未知のものを口にする勇気ある人々によって、新たな食品の領域が開拓されてきたのであるが、水っぱい径山寺味噌の滲出液もなめてみると実に美味で、煮炊きなどの調理にも適することを発見した。そこで由良の人々はさらに工夫を重ね、味噌そのものとは別に、『溜り醤油』の生産に励むようになったと伝えられている。<sup>34)</sup>

これらの溜り醤油に関する伝承は必ずしもすべて歴史的事実とは言えない面もあるようで、文献としては16世紀末の実用書『節用集』が、製法・使用法にわたって記載してある最初のものでされている。ただこの中では『醤油』のほかに『漿油』あるいは『醬漿』といった用語例も見受けられ、この時代は味噌と醤油の境界が極めて薄かったことを窺わせる。つまりこの当時の醤油は、主要澱粉源である主食の穀類に対して、貴重なタンパク源である大豆味噌の製造工程で発生する副産物と捉えられていた可能性が強い。

日本の近世の幕開けは、貨幣経済の発達とともに物資の流通が盛んになった16-17世紀頃とされているが、この頃、現在の大阪府や千葉県を中心とするいくつかの地域（泉州境、播州竜野、紀州湯浅、下総銚子・野田）で醤油の製造が本格的に始まった。当時の文

化は京都・大阪の『上方』と、『江戸』の二極に分かれていたが、18世紀になると関東地方の醤油が品質的に最上とされるようになった。これには千葉・茨城といった大豆・小麦の優良原料供給地に隣接していたこと、河川を利用した水運業の発達による製品輸送に有利な条件が揃っていたことなど、いくつかの理由が挙げられる。

この頃の醤油製造法で現在と異なる点は、小麦の他に大麦も併用していたこと、諸味の圧搾により醤油を絞る方法がまだ確立されておらず、自然流出によっていたことなどがあるが、原料に麴を植え、食塩水で諸味を作り発酵させるなどの基本はほぼ確立されていた。また当時流通していた醤油は現在の技術用語で言うところの『生揚げ醤油』であり、貯蔵性はかなり低かった。しかし、醤油を一度煮立たせると香味が改善されるだけでなく、日持ちも良くなるとの記述が18世紀初頭の『和漢三才図会』に見られ、火入れに対する認識も少しずつ広まっていった。実際には既にこれより少し前、東南アジア方面を中心とする海外へも日本産醤油は少量ながら輸出されており、当然のことながら保存効果を目的とした火入れが行われていたと推測<sup>35, 36)</sup>されている。

19世紀に入り西欧文明の影響を受け始めた日本では、製麴中に比較的純粹と思われる麴の部分を探集しておいて種麴とする『友麴』の技術の導入のほか、麴室の温度管理が大事であるという認識も深まり、それまでの経験と感に頼る手工業的産業から、理化学的手法を用いた製造管理技術が少しずつ進歩していった。この頃の日本の年間醤油醸造量はおよそ10万キロリットルで、現在の約十分の一程度であるが、これをおよそ13000軒の業者で製造していた。

3. 現代の醤油： 長い歴史を振り返ってみると、残念なことに科学技術の長足の進歩をもたらしたのは、いつの時代でも戦争など一つの社会体制の転換期がきっかけになっている。日本の醤油産業が近代的な工場生産体制を整えていくのもその例外でなく、第一次世界大戦直後の好景気の時代<sup>36)</sup>であった。企業合同も盛んに行われ、今日の大手五社の基本体制もこの頃固まった。しかし長期化した中日戦争による社会的疲弊は調味料業界にも影を落とし、主食優先のため本醸造用の原料確保が次第に困難となり、代用品の『アミ

ノ酸醤油』が大部分を占める<sup>34, 36)</sup>ようになった。

第二次大戦後の混乱期は価格統制もあり、しばらく代用醤油や促成醤油が幅をきかせる時代が続いたが、その後の技術革新はめざましく、現在は極めて高品位で安定した品質の、本醸造醤油が欧米を初めとする各国に輸出、一部は現地に合弁会社を設立して生産されるまでになっている。

今日醤油といえば、日本規格でいう『濃口醤油』を指すが、日本農林規格に基づく分類<sup>37)</sup>では、醤油には①濃口醤油、②薄口醤油、③溜り醤油、④再仕込み醤油、⑤白醤油の5種類がある。いずれも植物性原料のみを使用することになっており、魚類の全体やあるいは内臓などを主に自己消化法で発酵させて製造した、いわゆる『魚醤油』は醤油の範疇からはずれることになる。近年の統計資料によると最も需要の多いのは濃口醤油<sup>38, 39)</sup>で、日本での全生産量のおよそ84%までを占めている。製造工程の概要はFig. 1-1-1に示した通りであるが、濃口醤油では焙煎した小麦と蒸煮した大豆をほぼ等量ずつ混合し、種麴を植えて約3日間製麴する。これを食塩水に漬け込んで約半年間発酵させ、熟成させた諸味を圧搾濾過する。得られた生揚げ醤油を火入れし最終製品とするが、一般製品で約8か月を要する。これに対し、脱脂加工大豆を使用しない丸大豆醤油の場合では、全工程を終了するのにほぼ1年間を要している。丸大豆醤油は脱脂加工をしていない原料を使うため、諸味の発酵期間が長くなり、製造工程管理にも一層の注意が必要であるが、特有の香氣形成に重要な役割を果たすアルコール類やエステル類の量が多いので、なお根強い人気がある。

濃口以外の醤油の特徴を要約すると、薄口醤油は色沢の濃化をなるべく抑制して製造した製品で、660 nmの吸光度で比較すると濃口醤油の約三分の一と色が薄く、㊤日本醤油研究所が作成した醤油比色用標準液の番号による規格でも、濃口醤油に比べて4番以上薄くなっている。生産量は13%程度と少ないが、醤油特有の色と香味を抑制しているため、野菜や白身魚の調理に適している。薄口というと低塩醤油と思われがちであるが、実際には発酵や熟成を抑えるために濃口醤油よりも10%程度余計に食塩を用いているので注意が必要である。溜り醤油は前項でも述べたように、もともと味噌製造

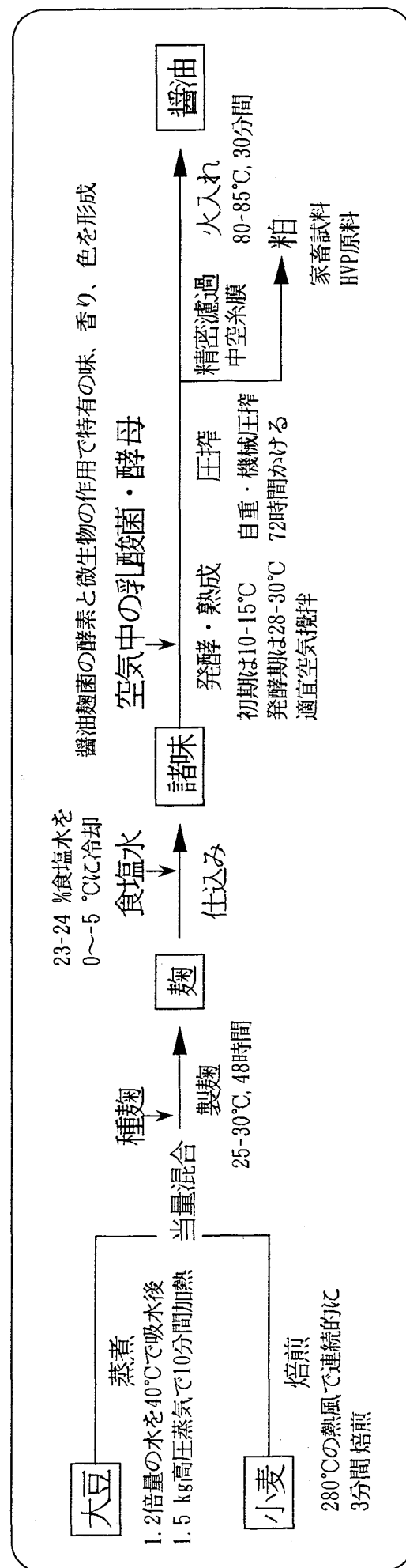


Fig. 1-1-1 日本産濃口醤油製造法の概要



工程での滲出液のおいしさに着目し、調味料としての利用が盛んになったという故事<sup>34)</sup>があるほどであるが、現在では大豆を主原料として比較的限られた産地で製造されている。色沢は660 nmの吸光度で比べると濃口の約1.5倍程度と濃く、大豆由来の濃厚な味と特有の匂いを備えている。生鮮魚の刺身醤油として好まれるほか、加熱加工時に明るいこげ茶色を与えるので、煎餅や佃煮製造などに好んで使われている。再仕込み醤油は諸味を仕込む時に、食塩水の代わりに生揚げ醤油を用いたもので、呈味成分等の濃度が一般の濃口醤油よりも高く、濃厚な風味・色沢を特色としており、別名『甘露醤油』とも呼ばれているほどである。白醤油は煮物や漬物製造などに用いる目的で、色沢の濃化を製造の全工程で強く抑制<sup>37)</sup>したもので、だし汁程度の淡い飴色を特徴としており、醤油独特の香りには乏しく、つけ醤油として用いることは稀である。

次にこれらの醤油を製造法別に見るとFig. 1-1-2 に模式的に示したように、①本醸造醤油、②新式醸造醤油、③混合醤油の3種類に分類される。すなわち本醸造はFig. 1-1-1 に示した通りの伝統的製法で製造されるが、新式醸造醤油は諸味または生揚げ醤油に、化学的手法で植物性タンパク質を分解したアミノ酸液を混合し、これを発酵させて作る。また混合醤油は、本醸造醤油や新式醸造醤油にアミノ酸液を配合し最終製品としたもので、本醸造品に特有の複雑で奥行きのある味や香りは望むことができず、いずれも日本では主に業務用として消費されている。

ところで、醤油発祥の地である中国の今日の醤油は、次の諸点で日本の製法と異なっている。中国ではこの30年間の人口急増の結果、主食だけでなく調味料の需要も当然のことながら著しく増大し、一部では生産が追いつかない状況が生じた。そこでこれを解決するため、限られた生産設備を効率よく利用し、工場当たりの年間生産高を上昇させるため、低塩高温発酵法などを採用している。まず、中国科学院微生物研究所では高温での繁殖能力に優れ、かつタンパク分解酵素生産能力の高い優秀な麹菌の検索を大々的に行い、中科3.951 と呼ばれる *Aspergillus oryzae* カビに属する麹菌<sup>40)</sup> を選り出した。これにより従来は足掛け最低3日間かかる製麹工程を、30時間で終えることができるようになった。通常は1.5

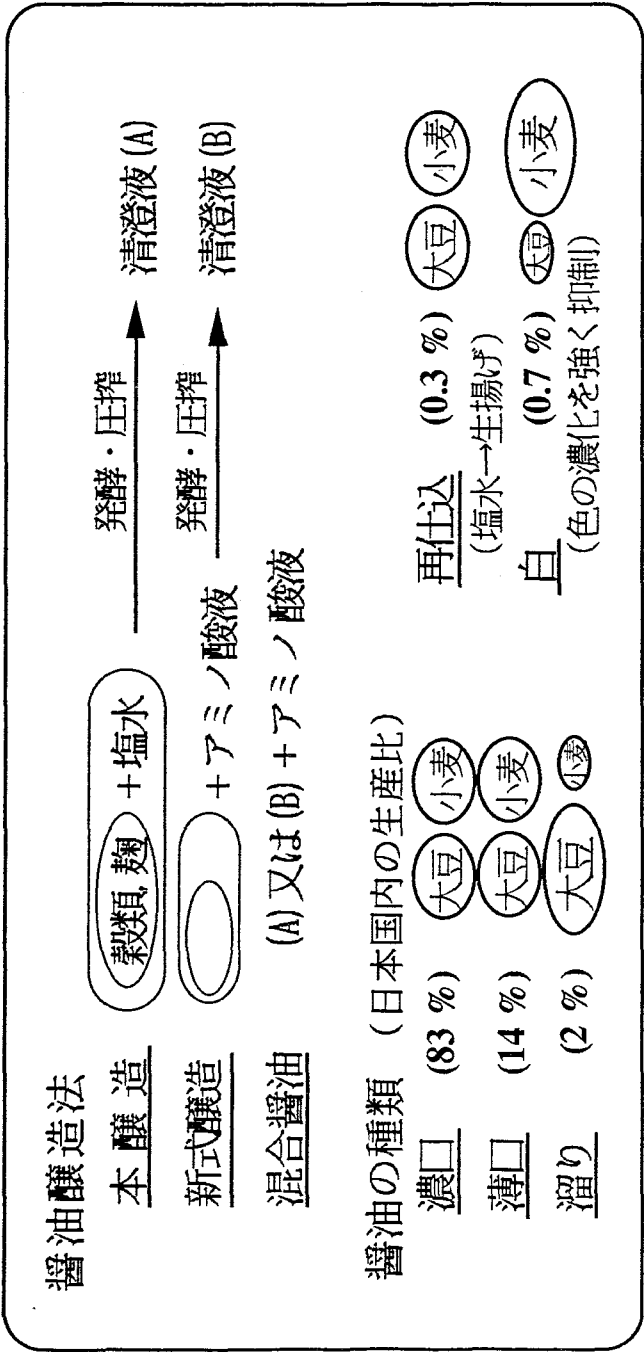


Fig. 1-1-2 醤油醸造法と醤油の種類

倍量程度の20数%食塩水を出麴に添加して諸味を仕込むが、中国の低塩高温発酵法では0.6倍量の飽和食塩水を加え、塩分を12%前後に抑えて菌の活動を容易にしている。伝統的な方法では仕込みの初期温度を15℃程度の低めに保ち、含窒素成分の塩水への溶出を促進する。この約1か月の期間に乳酸菌を添加し、徐々に温度を上げながら乳酸発酵、続いてアルコール発酵、熟成となるが、中国では仕込み温度をいきなり50℃程度の高温に持っていくことにより、仕込み期間を従来のおよそ十分の一程度の短期間<sup>12)</sup>にすることに成功している。また水分量が低いため、日本で採用しているような通気攪拌は困難であり、味噌製造時に行う諸味の『切り返し』を行ってこれに代えている。最後の醤油抽出工程であるが、これも日本のような圧搾工程ではなく、加温した食塩水を加えて、諸味中の呈味成分を抽出する方式が取られている。原料としては第二章に述べるように、小麦の代わりに麦の麩を用いており、脱脂大豆との混合比は6:4で、日本の5:5に比べると小麦系原料のやや少ない配合比となっている。文献により収率はかなりの幅があるが、おおむね1kgの原料穀物から5ℓの醤油を製造している<sup>7)</sup>ようである。ただ、味のこくや、香りの点についてはやや難があり、これらの食品科学的諸特性については次章で詳述することにする。

本節の最後に、中国から日本へ醤油が伝播する過程で重要な役割を担った可能性が強い、韓国の今日の醤油の状況についてまとめておきたい。本来ならば朝鮮半島の全域における状況を記載すべきであるが、今日の政治状況から製品そのもののみならず、学術情報についても入手が困難なため、半島の南半分に限定せざるを得なかった。韓国の年間醤油生産量は1990年度の統計資料によれば、およそ42万キロリットルで、日本の約三分の一の規模であるが、人口一人当たりの消費量でいうとほとんど差がなく、調味料のうち醤油に関してはほぼ同じような使い方をしていると見ることができる。ただ中国や日本と決定的に違うところは、全消費量の70%以上が各家庭における自家製品<sup>7), 30)</sup>であることである。これは食生活において、韓国の家庭は比較的保守的な考え方を持っており、親から伝承した製法と味を大事にしていることを意味しているといえよう。

製造法に関しては、本醸造醤油に関するかぎり各製造工程は日

本の濃口醤油の場合と大差ないが、市販醤油のうちアミノ酸混合醤油が70 %を占めている点で、日本とは大きく異なっていた。実際に第二章で述べるように、著者が今回収集した8検体の韓国産市販醤油のうちでも、7検体まではアミノ酸混合醤油で、本醸造は僅か1検体であった。酸分解アミノ酸液は一般にグルタミン酸とアスパラギン酸含量が高いので、これを配合した混合醤油では配合割合によるものの、概して甘味の強い製品が多かった。ただ市販醤油は全醤油消費量の30 %にしか当たらないので、韓国全体でいえば本醸造醤油が全体の約80 %を占めていることになる。従って、韓国の醤油の全体像について議論をする場合には今後、各家庭で自家生産している醤油についても食品化学的な検討を加える必要があるだろう。

## 第二節 食酢の歴史と現状

1. 古代から中世の食酢の歴史： ほとんどの醸造酒は放置しておくでエタノールの酸化が進み、酢酸が生成する。つまり世界各地で伝統的に見られる酒には、それぞれに対応する食酢がある<sup>10)</sup> といっても決して言い過ぎではない。英語で食酢を表わすvinegar もその語源をたどると、フランス語の『ぶどう酒、vin』と『酸味、aigre』、つまり『酸っぱい酒』に行き着く。文献上で最も古い食酢に関する記述は、紀元前5000年ころのバビロニアの古文書とされているが、それによればナツメヤシの果汁から酒と酢を作っていたとされている。

中国では第一節にも述べた通り、紀元前2-3 世紀ころの王朝の官制を記載した『周礼』に、醢人（けいじん）という食酢の製造や貯蔵をつかさどった役職の名前が出てくる。また漢の『礼記』にはこの時代の礼儀作法等が詳しく記載されているが、そのなかには醢醬（けいしょう：酢と味噌）や醢醢（けいかい：酢および干し肉・麴・食塩を共に酒に漬け込んだもの）などの用途や用法なども見られることから、食酢は実際には周王朝以前から中国の上流社会の食卓を賑わしていたと考えられている。その後時代が下り、外征により大帝国を築き上げた隋・唐には、胡人の主食であった小麦製品の

餅（へい）を食べる習慣が広まった。その後、宋、元、明を経て、満州族が中国全土を支配する清朝へと続くが、この清朝はまた現代の中華料理の体系がほぼ完成された時代でもあった。近代の中国における食酢製造法は、この時期に完成されたとされている。

中国で行われていた食酢発酵法としては、固体酢酸発酵法と液体酢酸発酵法の二通りがある<sup>41)</sup>が、6世紀の農業書『齊民要術』に多数収録されている食酢発酵技術の種類としては液体発酵の方が多く、主流をなしていたと考えられている。原料は日本よりも幅が広く、米（粳米、糯米）、小麦、大麦、高粱、粟など多くの種類の穀類が用いられた。古代に用いられていた製造法は、澱粉質を出発原料とし、同一容器内で糖化、アルコール発酵、酢酸発酵の全工程を同時に行う方法で、今日の『壺酢』の原形と考えられる。穀類のほかには、麦の麴や酒粕なども使われていたが、酒粕の場合には粕や糠と混合して固体酢酸発酵させていた。液体発酵法では仕込んだ状態を『諸味（もろみ）』と称するが、固体酢酸発酵法では『醕（べい）』と呼び区別している。醕は発酵が進むにつれて発熱をするので、切り返しを行い放熱と酸素の供給を促す。諸味の場合は発酵終了後濾過により製品としての食酢を得るが、固体発酵法の場合は醕に温水を注いで下部から引き分ける抽出法『淋酢（りんす）』を採用している。このとき用いる専用の抽出装置は『淋缸（りんかん）』と呼び、下部に流出口を持っている。これらの方法は基本的には今日まで受け継がれている。

韓国は地理的にも中国に接しており、当然食酢に関しても影響は大きいはずであるが、記録に残るかぎり穀類を原料として食酢を製造していた伝統はない<sup>10)</sup>ようである。その代わりかつては、酒を搾った粕から抽出した酒粕汁を原料として、酒粕酢を製造していた点で日本と共通している。しかし現在はこれも少なく、ごく限られた量が生産されているようで、むしろ果汁酢のように糖源を直接発酵させたタイプの食酢が主流である。

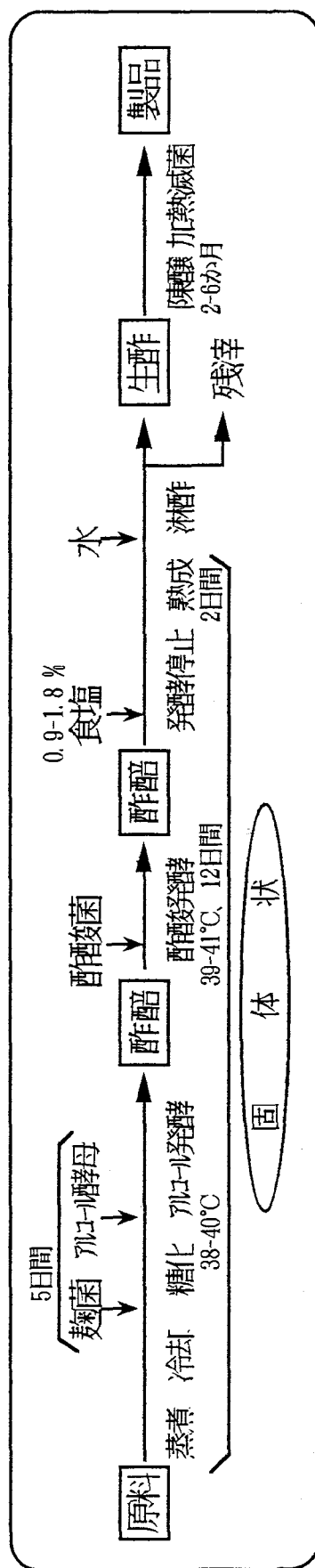
日本に食酢がもたらされたのは、7世紀前半の遣唐使によるのが初めと考えられている。文献に記載された食酢製造に関するものとしては、10世紀に編纂された法令集『延喜式』の造酒司の項に、米酢の製法が原料の配合割合とともに記載されているのが最古とさ

れている。学問とともに中国から伝来した食酢の製造法は、現在の大阪府にあたる和泉の国を中心に引き継がれ、食酢に関してこの地は長く日本の主産地であった。これはその後和泉酢として各地に広まった液体平行複式発酵である。すなわち蒸した米：米麴：水を8:3:30の割合で仕込み、壺の蓋をする。直後から乳酸発酵が進み、増えた乳酸菌が、麴の働きで増加した糖を消費しながら、更に菌数を増す。糖濃度の上昇に伴い、酵母の活動も活発になり、アルコール量が増す。このアルコールにより乳酸菌はやがて死滅し、酢酸菌が優勢になるとともに酵母の活動も抑制される。このような伝統的な壺酢発酵は世界的にも珍しいと<sup>10)</sup>されており、最近食品化学的な立場からの研究が盛んである。

2. 現代の食酢製造法： 今日の中国で行われている食酢製造法のうち主なものとしては、Fig.1-2-1 に示した伝統的な固体酢酸発酵法および表面液体発酵法と、Fig.1-2-2 に示した深層液体表面発酵法<sup>11)</sup>がある。

1) 中国の伝統的固体酢酸発酵<sup>12)</sup>；①清徐老陳醋、②鎮江香醋、③四川保寧麴醋などが有名で、いずれも100～300年の歴史を持つ製品であり、①と②は第三章で取り上げた。原料としては①は高粱、②は糯米、③は麴と糯米を用い、糖化剤（大麴）としては大麦と豌豆、あるいは麴のアミラーゼを利用している。蒸煮した原料に荒砕きをした大麴を良く攪拌しながら混合し、1.5倍量程度の水とともに仕込み、1-2週間程度置くとアルコール発酵がほぼ終わる。仕込み温度は従来は17-18℃の比較的低い温度を使っていたようであるが、近年になって期間短縮のため38-40℃のかなり高めの温度で発酵させるようになってきた。また一部では同じ目的で、アルコール酵母を添加する場合もある。この醪を取り出し、米糠や麦の麴、あるいは粟などの副原料（充填剤）を原料よりやや少なめに加え、十分攪拌混合する。これを前述の缸に充填し、発酵の進んでいる醪を種付けする。毎日二回程度切り返しを行い、好気性菌である酢酸菌に十分な空気を供給すると同時に、醪温を適切(40℃)に保つようにする。約10日で発酵期間が終わりに近づき、醪温も下がってくるので、酢酸発酵を停止する目的で数%の食塩を加え、菌の

# 伝統的固体発酵法



# 伝統的液体発酵法

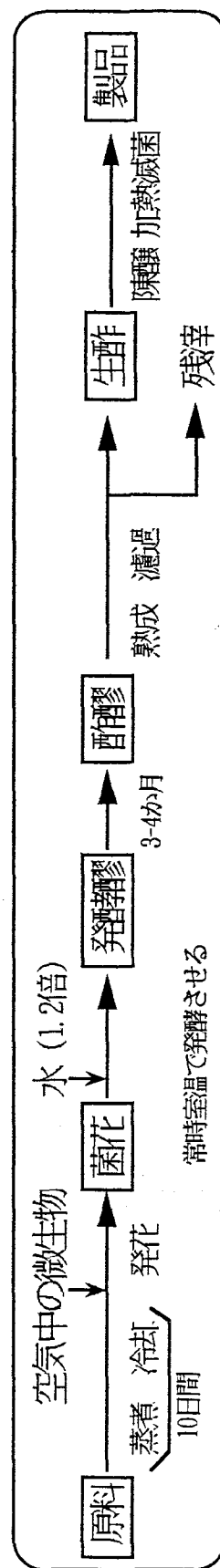


Fig. 1-2-1 中国伝統的食酢製造法の概略

現代の深層液体発酵法

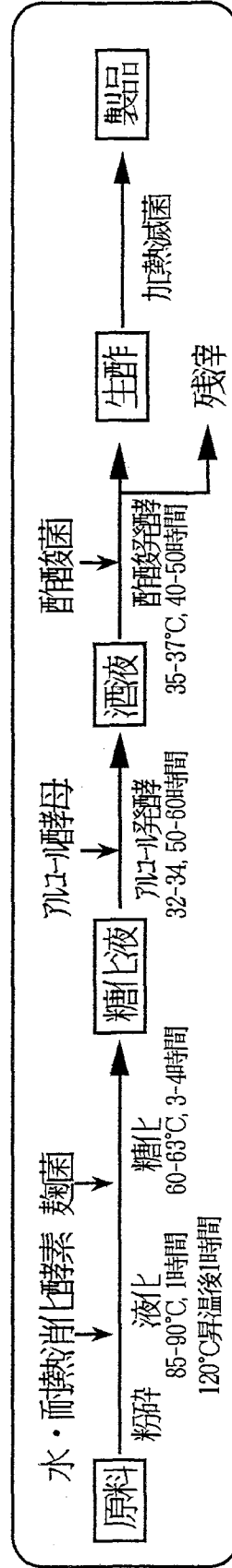


Fig. 1-2-2 現代中国の食酢製造法の概略



活動を停止させる。これを塩切りと称する。次に①では『蒸醅炉』と呼ばれる加熱装置の中に据えられた四つの容器（淋缸）に醅醅を入れ、90℃程度に加温する。毎日切り返しを行いながら隣の淋缸に移し、四日間で終了するころには紅褐色を呈した『黒醅』ができ上がる。液体状の諸味であれば圧搾により製品の分離を行うが、固体発酵法の場合には前項で述べた引き分け（温水抽出）を行っている。通常この『淋醅』は二回繰り返すが、二番搾り汁を新しい醅醅に加え、一夜浸漬放置後、容器下部の流出口より『頭淋（一番搾り汁）』を引き分ける。この粕には温水を加え、同様に引き分けて、二番搾り汁を得る。最後に『陳釀』と呼ばれる熟成工程がある。これは缸に入れた一番搾り醅を軽く蓋をして屋外に放置する工程で、夏期には少しずつ蒸発して濃縮され、また冬期には凍結した水分を除去することにより濃縮が行われる。このことにより水分含量は60%程度にまで下がり、エキス成分や総有機酸量も極めて高く、また色、香りともに極めて濃厚な特有の製品ができ上がる。②・③の工程もこれとほぼ同様で、かつてはいずれも2-3年かけて製造したが、近年は1年前後で製品化される<sup>41)・42)</sup>ようである。

2) 中国の液体表面発酵法；表面発酵法は静置発酵法の一で、小規模生産に適するため、各地方の工場がこれを採用している。第三章で取り上げた厦門産の白米酢もこの方法で製造されており、そのほかに福建省産の紅麴酢などが良く知られている。いずれも仕込みに際して種酢（前回の発酵終了液の一部）を前もって発酵槽に入れておき、これに予め加温した原料液を注入して十分混合する。仕込み後、蓋をし保温しておく、数日以内に表面に酢酸菌の菌膜が張り始める。槽の形状や通気状況によるが、一般には1-2か月で酢酸発酵が完了する。この一部は次回の発酵用に取り分けておき、大部分は品温を下げた後、2-3か月熟成させ、濾過、殺菌などを経て製品となる。現在中国では、酵素製剤を使用して製麴工程を短縮しようという試みや、セルラーゼの活用により原料穀物の消化を促進しようという試みも行われ、一定の成果を挙げている<sup>41)・42)</sup>ようである。

### 第三節 天然エキスの現状と将来展望

天然調味料という言葉は、元来化学調味料と対をなす言葉であり、これまでは自家調製していた煮干しや昆布から取っただし類や、醤油・食酢のような伝統的天然調味料などを指していたが、最近では魚介類や農畜産製品から調製した天然エキスを中心に用いられる<sup>13), 14)</sup>ことが多くなっている。これら天然エキス類は日本では、消費者の強い天然志向を受けて年々生産量、消費量ともに増大を続けており、今後韓国、中国でも急速に普及することが予想されている。本節ではこれらの現状と将来展望を試みた。

1. 定義： 学問的に確立された定義はまだないが、ここでは天然物を出発原料とし、それらのなかに含まれる呈味成分、香気成分、あるいは粘稠性物質などまで含めた諸成分を、分解、抽出などの方法によって、利用しやすく、かつある程度の保存性を持たせた製品に仕上げたものを指す<sup>14)</sup>と考えてよいと思われる。製造手段としてはこの他に発酵、加熱、濃縮などの各単位操作が含まれてくるが、基本的には天然調味料は①抽出型（水のほかアルコールなどの有機溶媒抽出も含む）、②分解型（酸、アルカリ、酵素製剤、あるいは自己消化法も含む）、③配合型（上記の①+②製品相互のほか、化学調味料なども配合）の三タイプに大別<sup>13)</sup>される。

2. 原料： 天然エキス製造の原料としては、抽出型、分解型いずれの場合でもFig. 1-3-1に示したように水産物、畜産物、農産物のすべてが対象となり得る。

1) 水産原料； 水産天然エキスのうち量的に最も多いものとしては、やはりカツオエキス<sup>2), 43)</sup>が挙げられる。これにはカツオブシ製造、カツオ缶詰製造の煮熟工程で生じる煮汁の他に、カツオブシの『落ち粉』から熱水抽出したものの2タイプがある。前者は年間を通じての生産量が安定しているだけでなく、業者が比較的狭い地域内に集中しており、原料の定期的かつ速やかな集荷ができるため、高品位製品の製造が可能である。これに次いで多いのはカキエキスで、主にオイスターソースに加工<sup>43)</sup>されている。原料はカキ

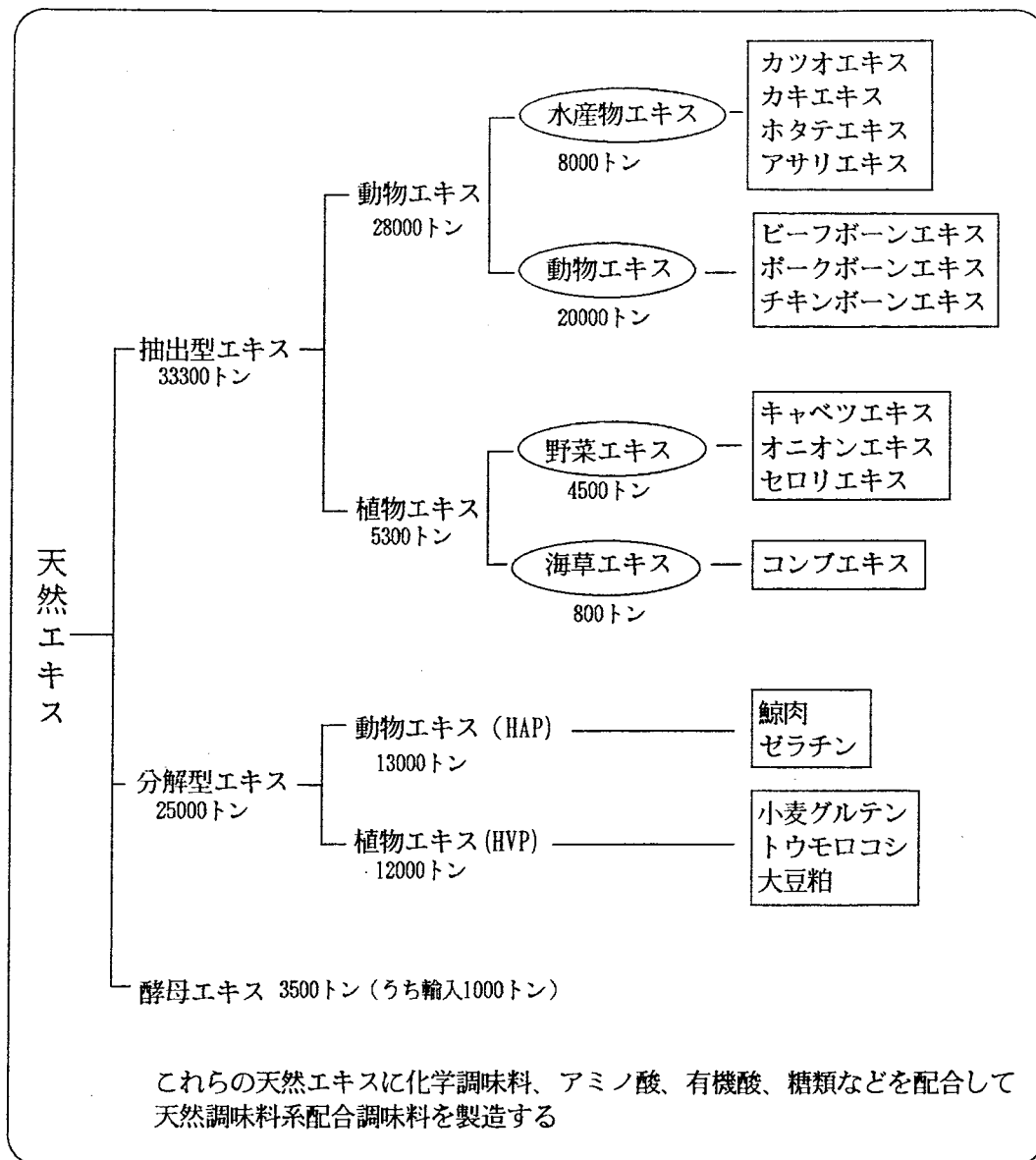


Fig. 1-3-1 天然調味料の種類と年間生産量

を剥身加工する際に生じるジュースであるが、そのほかにも加工の際に身崩れを起こした損傷カキがかなりの量出るため、これからも抽出が行われている。カツオとカキの二つで水産エキスの大部分を占めるが、この他に魚類ではサバ、マグロ、アジ、タラなど、軟体類ではホタテガイ、ハマグリ、アサリ、アワビ、イカ、タコなどの、いずれも加熱加工の工程で発生する煮汁、あるいは解凍工程で生じるドリップなどがエキス加工されている。

2) 畜産原料； 現在用いられている畜産原料のうち主要なものは、ビーフ、ポーク、チキンの3種である。このうちビーフを原料にしたエキスにはコーンビーフ製造過程で生じる煮汁から製造されるミートエキスと、骨から製造するボーンエキスの二通りがあるが、前者は大半を輸入に頼っている。後者は熱水抽出しただし汁の一種で、従来ビーフストック、ブイヨンと呼ばれていたものの工業的製品である。ポークを原料にしたエキスは、ボーンエキスが主力製品であるが、骨からの抽出物は高分子成分が多いため、呈味性にはやや欠けるものの、食品にまろやかさや深みを与える効果が期待できる。チキンには採卵用の鶏のうち卵を産まなくなった廃鶏と、肉用のブロイラー原料の2通りがある。前者は内臓以外のすべてから熱水抽出されるため、味の面でも遥かに優れたエキスを製造することができるが、量的に確保が難しく全体に占める割合は少ない。後者からはボーンエキスが作られるが、チキンボーンエキスは、ビーフ、ポークのそれと共通の呈味上の特徴を有している。

3) 農産原料； 農産物エキスには一般の野菜から熱水抽出、水蒸気抽出、あるいは有機溶剤抽出法により製造されたものと、コショウ、ネギ、タマネギ、ニンニクなどの香辛野菜から主に食用油または溶剤抽出により製造された香辛料的野菜エキス（従来はこれをエキスではなく、エッセンスと呼んでいた）の2通りがある。前者は水産あるいは畜産エキスと併用することが多く、主に風味改良効果を期待して用いる。加工工程で繊維分を除去してあるため、溶解しやすく、濁りなども生じにくいので各種のスープに多用される。ただ生野菜搾汁エキスを製造する場合には、酵素作用による変色などの問題が起きるので、ブランチング工程が必須となる。生野菜搾汁エキスは調理過程で発生する原料の生臭みを消す目的で頻用さ

れ、量的には少ないがほとんどすべての加工食品に使用されている。

3. 製造方法と装置：天然エキスの抽出・分解工程の要点と、それらに用いられる装置について概観<sup>44)</sup>する。

1) 抽出；生原料から目的成分を特定の溶媒中に取り出す操作を抽出と呼んでいるが、天然物のエタノールを別とすれば食品衛生法上抽出溶剤として認可されているのはグリセリンのみで、最終製品に残存しないことを条件に使用が許可されているものとして、ヘキサン、アセトンなどがある。抽出装置は回分式と連続式に大別され、前者にはさらに常圧型と加圧型とがある。回分式常圧型抽出機では90℃前後に加熱し、効率を高めるため攪拌装置を設置するのが常であるが、油脂分の多い原料の場合には熱水中に溶け出した油分の乳化が促進され、後の分離工程で苦勞することが多い。回分式加圧型抽出機では1-2 kg/cm<sup>2</sup> (120-130℃) 程度の加圧加熱することが多く、密閉容器内に直接生蒸気を吹き込むタイプと、間接加熱方式とがあるが、直接方式は後の濃縮工程の負荷が増す欠点がある。抽出温度が高いため、常圧型装置によるものより一般に抽出効率は良いが、成分的には必ずしも同じでないことのほかに、高温による成分間相互反応が促進される心配もある。連続式抽出機はスクリーコンベアのパレル内に添加水を散布する装置を持つものが多いが、抽出効率の面で問題が多く、少なくとも日本では現在のところ余り用いられていない。

2) 分離；抽出が終われば、残渣とエキスをなるべく速やかに分離する必要がある。静置型抽出装置では金属製の網籠が一般的であるが、その他の固液分離装置としては①遠心分離機、②スクリープレス、③振動篩を用いる。この段階で水相から分離してくる油分については、濃縮前に除去しておくことが望ましい。

3) 濾過精製；固液分離と油液分離が終わった抽出液は、微細懸濁物を除去するが、この際にはエキスの粘性、清澄度などにより、濾過助剤を必要とするか、加圧または減圧を使用するかなど、いくつかの条件が変わってくる。精製濾過機としてはフィルタープレスのほか、回転型濾過機などが良く使用されている。

4) 濃縮；製品エキスの安定性の確保、貯蔵・輸送コストの軽減のため、濃縮は液体製品に必須の工程である。最も広く用いられているのは常圧下、または減圧下で水分を蒸発させる方法である。後者には真空濃縮機があるが、エキスの濃縮で技術上困難なことは、高濃度になるにつれて発泡が盛んになることである。その原因の一つとしては濃縮途中の液体中における部分的な濃度差が考えられ、液循環型、回転薄膜式などの工夫がされているが、完全に発泡を抑制するのは現段階ではかなり難しいとされている。凍結濃縮法はフレーバーの損失も少なく理想的であるが、処理能力が小さいことと、コスト的に高い難点がある。

5) 粉末化；エキスのうちかなりの部分は液体またはペースト状で出荷されるが、用途によっては粉体の方が都合が良いこともある。最も良く使われるのは噴霧乾燥機（スプレードライヤー）と真空凍結乾燥機（フリーズドライヤー）であるが、澱粉などの副原料に吸着できる場合は、在来の常圧熱風乾燥機も活用でき、コストダウンに貢献している。この他にマイクロ波乾燥、超音波乾燥などの乾燥方法も、天然フレーバーを逃がしにくい新技術として導入されつつあるが、天然エキスの価格が一般的に低いため、差別化を目的とした特殊な商品に限定されているのが実情である。

6) 混合；配合型エキスを製造する最終工程では、各種原体エキスを均一に混合する必要がある。この目的に使う混合機としてはエキス専用のものでなく、ごく普通の回転式粉体混合機やスクリーコンベアーなどが援用されている。

7) 分解；1-6 までで抽出型エキスの製造に用いられる単位操作用機械の概要を述べた。分解型エキスの製造に当たっても、最初の分解工程が異なるだけで、その後の工程は抽出型と全く同じである。塩酸加水分解を行う原料は、分解効率の点から主に乾燥した魚体や畜肉などであり、これに適量の水と塩酸を加え、130℃程度に加圧加熱して、タンパクを遊離のアミノ酸にまで分解する。終了後アルカリで中和するので多量の食塩を生じるが、脱塩脱色工程でかなりの程度除くことが可能になってきている。酵素分解法の場合は、原料を50℃前後の至適温度で主にプロテアーゼ製剤と共に加熱保持し、タンパク質を分解する。この時ペプチド結合の切れ方によっては苦

味を生じるので注意が必要である。装置としては後者では通常の攪拌機付き煮釜が、前者では加圧型煮釜が広く用いられているが、いずれも汎用型の装置で、エキス製造専用のタイプではない。

4. エキス型天然調味料の将来展望： 日本における食品産業の総生産高は、新聞社の推計によれば約30兆円(1991年度推定)といわれており、調味料関係はその9%前後(2兆7000億円)とされている。そのうちに占める醤油、食酢、天然調味料はそれぞれ2400億円、640億円、1000億円と見積もられ、特に天然調味料は今後の一層の市場拡大が期待できる商品である。

1) 天然エキスに今後求められる特性；化学調味料は安定性も良く均質なため、食品の加工や調理に多用されてきたが、旨味のみが強調されるためにくどさが残り、次第に飽きられてきている。これは一つには単純な味が敬遠されていることを示唆しており、同じ旨味系の味を強調するにしても、例えば昆布とカツオブシのエキスを配合したり、更に少量の醤油を併用するなどの工夫によって、消費者の飽きを回避することができよう。その意味からも、今後はエキスも単体ではなく、異なる原料から製造した複雑な風味の製品へと変化することが求められよう。

2) 天然エキス資源；原料を天然物に頼っている以上、化学調味料のように製造設備を拡張することによって、簡単に生産量を増やせるわけではない。換言すれば天然エキスの将来性は、優秀な原料を如何に安定して確保できるかにかかっていると言っても過言ではない。しかし国内で供給できるエキス用原料は、酵母などごく一部のものを除いて、量的な拡大はかなり困難である。そこで今後の課題としては、国内の未利用資源の有効利用、加工残滓の完全利用から、海外資源の安定供給にも一層の努力が必要になろう。また、各種天然調味料の持つ、食品機能についての研究も今後鋭意進めていく必要があると思われる。

## 第二章 中国・韓国および日本産醤油類の特性

日本海に面した中国、韓国、日本の三か国において共通して製造され、広く用いられている調味料の諸特性を食品化学的立場から詳細に説明することを通して、その共通性と独自性を明らかにしようとした。試料としてはこれら三か国で流通している醤油類および魚醤油を合計37種収集した。

醤油類の品質に深い関連を持つ成分としては、遊離アミノ酸や有機酸などがあるが、これらはいずれも個々の呈味性<sup>45, 46)</sup>の他にも緩衝能力があり、こくや呈味ののびにも寄与<sup>46, 47)</sup>していると考えられた。そこで本章ではまずpHや塩分などの他に、これらの呈味成分の構成を詳細に分析し、日本で最も生産量の多い濃口醤油のプロファイルを一つの尺度として、各醤油の特徴を比較検討した。次に、醤油呈味の風味質形成に寄与する緩衝能と、それを構成する各成分群の特徴についても吟味した。

### 第一節 試料醤油の一般的性状

中国、韓国および日本の三か国から収集した醤油類および魚醤油の特徴を明らかにするため、まずそれらのpH、比重、色度、塩分、及び一般成分を測定した。

#### 実験方法

1. 試料： 中国、韓国および日本の三か国で製造かつ市販されている穀物を原料とする醤油32種と、魚醤油5種を1993年1月から5月にかけて原産国内で購入した。ごく一部の製品については日本に輸入されたものも購入して分析に供試したが、その場合でも製造年月日から3か月以内の製品に限定した。試料の産地・規格・原材料などの詳細はTable 2-1-1 および2-1-2 に示した通りである。

2. pH： 堀場製作所製pHメーターF-8 AT型に複合電極6327を組み合わせ、約25℃で原液のpHを測定した。



Table 2-1-1. 供試した中国、韓国産醤油および魚醤油試料

No.	原産国	産地	等級	原料*1	pH	比重	色度	塩分 (%)	水分 (%)	全窒素 (%)	灰分 (%)
<u>濃口醤油</u>											
C-1	中国	福建	S	ac	4.43	1.24	1	22.3	61.3	2.03	21.8
C-2	中国	台湾	-	acf	4.59	1.19	1	17.7	69.1	1.29	13.2
C-3	中国	大連	S	ac	4.29	1.18	1	20.3	72.4	1.24	14.1
C-4	中国	青島	S	abce	4.23	1.20	1	24.1	68.4	1.54	17.0
C-5	中国	広東	1	ac	4.49	1.21	1	24.5	64.9	1.07	19.4
C-6	中国	哈爾濱	1	be	4.28	1.17	1	15.2	73.8	1.07	14.5
C-7	中国	広東	1	ac	4.03	1.28	1	21.5	57.0	0.94	18.2
C-8	中国	哈爾濱	2	beh	4.39	1.17	1	18.1	74.4	1.08	14.4
C-9	中国	大連	2	ac	4.15	1.18	1	23.0	75.4	0.82	15.7
<u>魚醤油</u>											
K-1	韓国	ブサン	90*2	bcf	4.98	1.18	2	15.3	70.4	1.12	14.6
K-2	韓国	ソウル	85	bcf	4.83	1.17	5	20.2	72.2	1.19	14.9
K-3	韓国	マースン	15	bcf	4.89	1.19	2	18.3	70.2	1.21	13.9
K-4	韓国	ブサン	80	bcf	4.83	1.20	24	25.3	70.1	1.00	21.1
K-5	韓国	ヨンチョン	80	bcf	4.60	1.15	5	17.0	74.9	0.95	14.4
K-6	韓国	テジヨン	80	bcf	4.85	1.16	2	18.9	74.2	1.16	14.4
K-7	韓国	インチョン	50	bcf	4.72	1.16	2	15.7	77.3	0.86	14.1
K-8	韓国	ヨンチョン	0	bcf	4.55	1.16	5	18.1	72.5	0.95	11.1
<u>CF-1</u>											
CF-1	中国	厦門	-	-	5.87	1.18	28	31.0	69.1	1.33	23.5
<u>CF-2</u>											
CF-2	中国	汕頭	-	-	5.42	1.20	28	32.9	68.1	1.22	24.1

\*1 原料を示す略号は次のとおり: a,大豆;b,脱脂加工大豆;c,小麦;d,米;e,麦麴;f,糖類;g,アルコール;

h,グルタミン酸ナトリウム;i,味醂.

\*2 韓国産醤油に含有されるHVPの割合(%).

Table 2-1-2. 供試した日本産醤油および魚醤油試料

No.	産地	等級・分類	原料 <sup>*1</sup>	pH	比重	色度	塩分 (%)	水分 (%)	全窒素 (%)	灰分 (%)
<u>濃口醤油</u>										
J-1	千葉	特級	abcg	4.63	1.19	1	17.3	68.7	1.59	14.7
J-2	岩手	特級	bcd	4.79	1.20	11	21.4	68.2	1.51	15.6
J-3	千葉	特級	ac	4.79	1.18	5	18.8	69.5	1.46	15.1
J-4	岡山	特級	bcd	4.76	1.20	5	22.0	66.0	1.60	14.9
J-5	長崎	特級	abd	4.64	1.20	2	21.3	65.9	1.43	15.9
J-6	千葉 <sup>*2</sup>	特級	abd	4.67	1.18	5	20.0	71.0	1.40	15.3
J-7	千葉 <sup>*2</sup>	特級	abcg	4.70	1.19	5	20.5	71.1	1.36	15.3
J-8	新潟	特級	abcd	4.78	1.18	2	17.6	70.2	1.49	15.1
J-9	広島	特級	abcfghi	4.68	1.20	2	20.8	68.3	1.46	13.6
J-10	埼玉	特級	bc	4.73	1.18	1	17.8	67.5	1.63	15.2
<u>その他の醤油</u>										
J-11	千葉	薄口	abcdfg	4.71	1.18	25	22.3	72.0	1.02	16.9
J-12	愛知	溜り	abcfgh	4.64	1.24	1	17.8	68.9	1.48	16.0
J-13	石川	再仕込み	abci	4.74	1.18	2	25.4	68.7	1.45	14.1
J-14	広島	白	acg	4.54	1.20	46	17.7	67.7	0.51	15.1
J-15	群馬	HVP	j	4.86	1.17	46	22.9	67.3	2.05	17.2
<u>魚醤油</u>										
JF-1	石川		イカ	5.47	1.18	28	34.5	64.6	2.08	19.9
JF-2	新潟		イワシ	5.27	1.16	28	28.9	70.0	2.12	15.6
JF-3	石川		イワシ	5.61	1.19	28	27.4	66.4	1.32	23.9

\*1 原料を示す略号は次のとおり: a,大豆; b,脱脂加工大豆; c,小麦; d,米; e,麦麴; f,糖類;

g, アルコール; h, グルタミン酸ナトリウム; i, 味醂; j, 小麦グルテン

\*2 大手会社製濃口醤油

3. 比重： 10 ml 用のガラス製比重瓶を用い、20℃での醤油の単位重量を化学天秤で測定し、比重を算出した。3個の平均値をデータとした。

4. 色度： ㊤日本醤油研究所が作成し、三洋科学器械製作所から発売されている『醤油比色用標準液、Aセット濃口用』を基準とし、内径10 mmの付属専用比色管に試料醤油を取り、透過光により相互に比較して色番号を判定した。

5. 塩分： 後述のイオンクロマトで測定したナトリウムイオン濃度に2.54を乗じて算出した。

6. 一般成分： ①水分；試料2-3 mlをガラス製秤量瓶に採り、105℃における常圧恒温乾燥法で測定した。②全窒素；三田村理研製迅速窒素定量装置（QDS およびSA-I）を用い、各検体1-2 ml程度をマクロケルダール法で分解、測定した。なお分解に際しては通常の分解促進剤の他に、過酸化水素水2 mlを添加した。③灰分；各試料2-3 mlを磁製るつばに取り、600℃での恒温灰化法で恒量に達するまで加熱、放冷を繰り返した。

上記の各測定項目とも、2-4回の測定を行い、その平均値を採用した。また、粗脂肪は微量である<sup>4,8)</sup> ことが分かっているので、測定を省略した。

## 結果および考察

1. pH： 個々の試料醤油のpHはTable 2-1-1 および2-1-2 に示したが、各国別の分布と平均値をFig.2-1-1 に示した。pHは単に製品の酸性、アルカリ性の度合いを表すだけでなく、そのなかに含まれる遊離アミノ酸などの電解質の解離を支配するため、製品の味の特徴形成にも極めて重要な影響を与える。Fig.2-1-1 にも示したように濃口醤油では韓国製品が最も高く4.8、中国製品は平均で4.3、日本製品は両者の間の4.7であった。銘柄間のばらつきは中国製が約0.6と最も大きく、逆に日本製品はほぼ一定であったこと

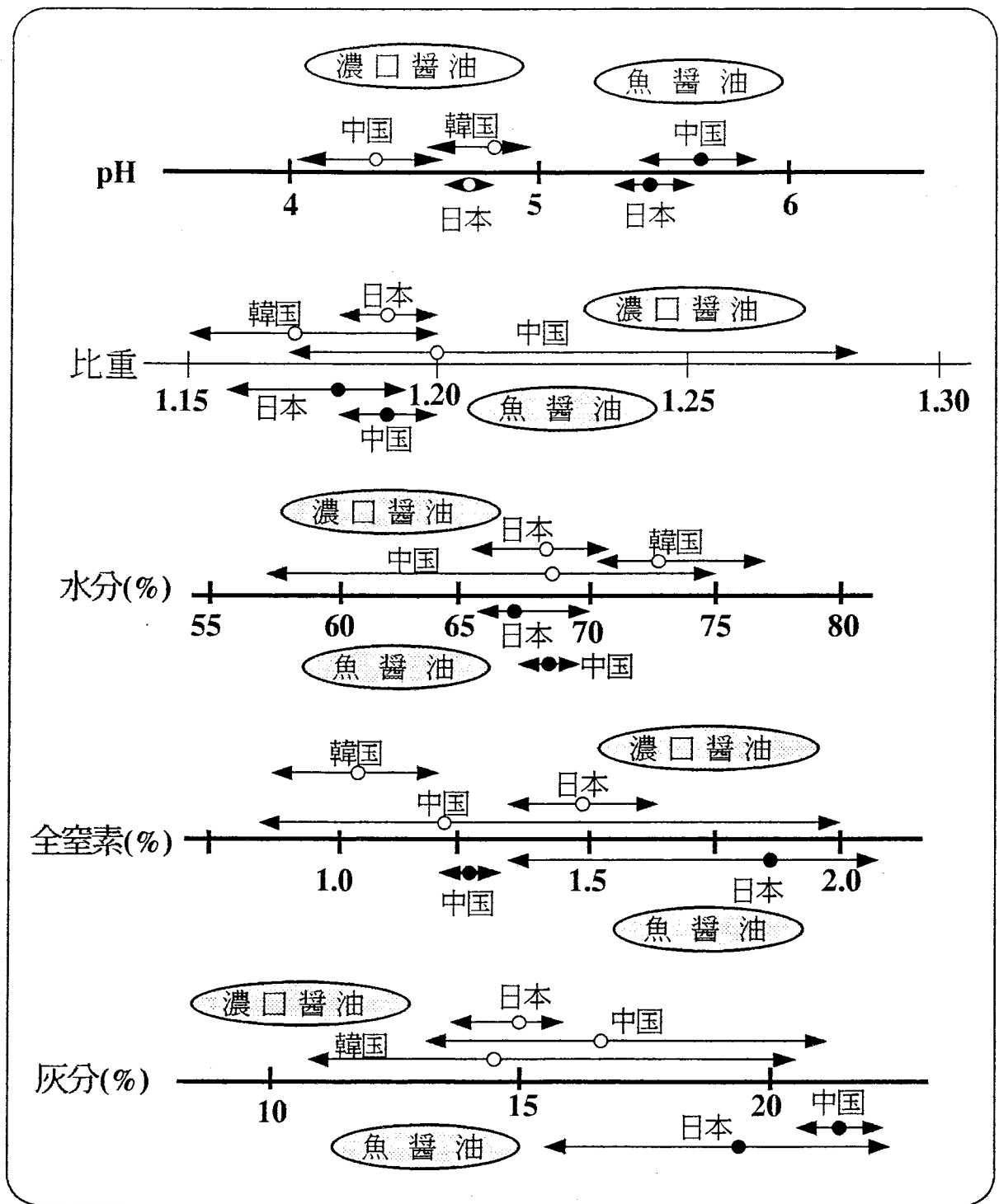


Fig. 2-1-1 三か国産醤油類の一般成分

から、後者は呈味の上でも比較的共通した特徴を持っていると推定された。魚醤油では検体数が少ないこともあって、中日両国製品相互間のpHには余り大きな違いはなかった。

2. 比重： 水溶性溶液の比重からは、単位体積当たりの製品中に含まれる可溶性成分量の多寡が推測できる。20℃における各製品の比重はTable 2-1-1 および2-1-2 に図示したが、濃口醤油と魚醤油の比重の分布と平均はFig. 2-1-1 に示した。これによると中国・韓国・日本の濃口醤油の比重平均値はそれぞれ1.20, 1.17, 1.19でそれほど大きな違いはないといえるが、中国製品はpHの場合と同様に銘柄間のばらつきがかなり大きく、2検体ほど際立って比重の大きい製品のあることが目立った。この2試料はいずれも、外国にも輸出されている高級製品<sup>49)</sup>であることから、比重の大きさは品質判定の重要な手掛かりの一つになる可能性があるといえよう。

3. 色度： 醤油の褐色は諸味の熟成段階、および火入れの段階におけるさまざまな化学および生化学反応によって形成される<sup>37)</sup>が、製品の色調の濃淡は単なる外観だけでなく、フレーバーの質や強さとも深く関連している。特にこれら一連の褐変反応の過程で生じる揮発性成分のプロファイルは、各醤油の香りの特徴と密接な関係がある<sup>37)</sup>といわれている。㊤日本醤油研究所が作成している『醤油比色用標準液』にはA、Bの二セットがあり、前者は濃口醤油用、後者は白醤油用の比色対照である。日本農林規格でも、各醤油の格付けを行う際の評価項目の一つにこの標準液の使用を義務づけており、本研究用に入手した全試料もそれに準じて評価を行った。

各検体の色度はTable 2-1-1 および2-1-2 に示した通りであるが、中国産醤油はすべての検体が1で、日本産濃口醤油と比べるとかなり濃い色調を有していることが分かった。これは第一章に述べたように、中国で現在用いている発酵温度が42-50℃と日本の場合に比べて相当高く、諸味熟成期間中の化学反応の進行が著しいためであると考えられた。これに対して韓国産醤油は極めて薄い1検体を別にすると、ほぼ日本産と同じ範囲<sup>38)</sup>に納まっていた。

4. 塩分： 食塩はヒトの生体機能を一定の範囲に保つ『恒常性』の維持に欠くことのできない成分であるが、過剰摂取は血圧上昇や胃ガンの誘発などとも密接な関連を持つため、日本の厚生省は成人一日あたりの摂取量を10 g以内に抑えることを、『日本人の栄養所要量』の中で提唱<sup>50)</sup>している。日本の醤油総生産量を総人口で割って求めた1日あたりの個人推定使用量は約24 mlで、日本標準食品成分表による濃口醤油の平均塩分濃度(15%)をこれに乗じると、醤油由来の食塩摂取量は3.6 gと試算される。この他にもさまざまな形で塩分は摂取されるので、醤油に特有の味や香りを損なわない範囲で、含有する塩分量が少なければ少ないほど望ましいことは言うまでもない。

一般に食品中の塩分を測定する場合、モール法やフォルモル滴定などで塩素量を求めておき、これに対応するナトリウムの割合を乗じて算出する<sup>49)</sup>ことが多い。これに対して四訂日本標準食品成分表では原子吸光法によりナトリウム量を測定し、これに2.54を乗じて食塩量を算出<sup>48)</sup>している。その理由としては、健康管理の観点から食塩摂取量を把握する場合、塩素量よりもナトリウム量の及ぼす影響の方が大きいことを挙げている。しかし、ナトリウムは食塩以外の原料や副資材からも由来することが考えられるため、この計算法では食塩濃度の値が過大評価になる可能性も否定できない。そこで本研究では上記の2通りの方法の他に、イオンクロマトで個別に算出したナトリウムおよび塩素イオンの合計値も求めてみたところ、一般方式が最も低く、四訂標準食品成分表方式で求めた塩分量が最も高い値を示し、両イオン量の和を用いる方式がその中間の値を示していた。原子吸光法とイオンクロマト法の精度の違いもあるが、これらのいずれの計算法が最も望ましいかは、今後さらに栄養学的立場からの検討を要する問題であると考えられる。

供試した醤油中の塩分は平均値で見ると、三か国産の製品間で余り大きな違いは無い。しかし標準偏差を求めると中国・韓国産製品の場合、いずれも日本製に比べて約2倍の値を示し、これら両国製品では銘柄間の格差がかなり大きいことを示唆していた。

5. 一般成分： ①水分；中国製品の水分は平均値では日本製品とほぼ同じ68.5%であったが、伝統的製法で製造されたもの<sup>49)</sup>は水分が60%前後と、極めて低いことが目立った。これに対し韓国産醤油は、水分量が両国のものより数%高く、やや薄いものが多いように見受けられた。全窒素量は醤油の格付けに用いられる重要な指標の一つであり、日本産濃口醤油は10検体平均で1.49 g(100 g中、以下同様)、標準偏差も0.09ときわめて安定した値を示した。JASに記載されている醤油100 ml中のg数(%)<sup>39)</sup>に換算するとこの値は1.73g/100 mlとなり、特級基準を約15%上回る値であることがわかる。

②全窒素；中国産醤油では全窒素量が2 gを越す高級品もあった反面、1 g前後の試料も多く、標準偏差が0.34とかなり大きかったことから、銘柄により品質に相当の差があることを予想させた。また韓国産醤油の全窒素量は日本産の71%しかなく、日本の本醸造醤油とはかなり異なる特性を持つ製品であることがわかった。

③灰分；日本産濃口を基準とすると、中国産は平均値で12%高く、韓国産は2%低かった。次に魚醤油の一般成分を醤油のそれと比べると、比重はさほど大きな違いがないにも拘らず、塩分、全窒素、灰分のいずれも魚醤油がきわめて高いという特徴が見られた。これは、高塩濃度下で腐敗細菌の増殖を抑制しながら、麴を用いずに全魚体を原料とし、自己消化法によりたんぱく質の低分子化を行っている<sup>1,11)</sup>ことを考慮すれば、当然の結果といえる。

## 第二節 遊離アミノ酸

醤油中に含まれる水溶性の呈味成分のうち、量的にもまた質的にも大きい役割を果たしているのは遊離アミノ酸である。そこでまず、三か国産醤油の特徴をそれらの遊離アミノ酸組成から評価するに当たり、比較の基準とする日本産濃口醤油について、大手会社製品と中小会社製品の二つのグループに分けた。これを基に、中国産および韓国産製品の特徴を解析し、それぞれの独自性と共通性を明らかにした。

### 実験方法

遊離アミノ酸の測定： クエン酸リチウム系緩衝液（A液；pH 2.600 B液；pH 10.000）2液を用いる高圧混合型HPLC（LC-6AX 2台）とリチウム型強酸性陽イオン交換樹脂カラム（Shim-pack Li-ISC-07/S1504, 3.8×200mm）を用いるポストカラムOPA誘導体化方式による島津製作所製アミノ酸分析システムの、生体液分析用プログラムの濃度勾配および温度勾配を一部改変して、一点絶対検量線法で測定した。本法では38種の遊離アミノ酸および関連化合物を、1検体当たり4時間で分析できる。試料醤油は和光純薬製クエン酸リチウム緩衝液（pH 2.2、試料希釈用）で50-100倍に希釈した後、Waters製のSep-Pak PLUS  $\text{tC}_{18}$ と東洋アドバンテック製メンブランフィルター（孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ）をゆっくり連続的に通過させ、脱脂、除タンパク、および不溶物のろ過を行った。

### 結果および考察

日本産濃口醤油の個々の遊離アミノ酸組成はTable 2-2-1に示した通りであるが、これらのうち大手会社製品2種と中小会社製品8種については平均値を求め、それぞれJ/a、J/bと略称し、Table 2-2-2で中国・韓国産醤油との比較に用いた。日本産の薄口醤油（J-11）、溜り醤油（J-12）、再仕込醤油（J-13）、白醤油（J-14）、酸分解アミノ酸液（J-15）および魚醤油（JF-1～3）と、中国産の魚醤油（CF-1～2）については、Table 2-2-3に分析結果を示した。



Table 2-2-1. 日本産濃口醤油の遊離アミノ酸(mg/100g)

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10
Taurine	7	6	8	10	33	9	10	8	17	11
Aspartic acid	280	389	449	588	589	403	453	386	433	423
Hydroxyproline	0	0	0	0	0	9	0	15	8	0
Threonine	295	291	291	264	276	259	257	252	236	257
Serine	424	408	416	412	423	368	359	367	353	358
Asparagine	0	0	0	29	0	0	27	0	25	0
Glutamic acid	1770	1696	1232	1296	1372	1267	1206	1270	1333	1113
Sarcosine	97	0	170	0	42	162	68	63	82	0
$\alpha$ -AAA*	0	20	4	0	20	0	0	0	0	0
Proline	436	394	383	482	427	341	370	368	323	330
Glycine	246	235	243	263	267	200	219	216	185	193
Alanine	793	506	517	420	493	455	381	410	413	414
Citrulline	41	74	36	210	127	94	87	37	85	140
$\alpha$ -ABA*	102	14	14	0	0	17	14	9	8	12
Valine	424	431	425	423	420	384	384	367	352	377
Methionine	116	112	116	106	103	93	100	94	87	95
Cystine	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0
Isoleucine	366	370	294	334	286	306	295	319	282	328
Leucine	557	573	424	517	420	461	424	486	436	498
Tyrosine	85	62	69	85	89	65	67	61	80	59
Phenylalanine	198	229	82	187	99	159	110	193	140	203
$\beta$ -Alanine*	2	2	2	1	2	2	3	1	2	1
$\beta$ -ABA*	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0
$\gamma$ -ABA*	7	26	22	14	9	14	17	10	28	11
Histidine	109	91	179	111	105	128	144	113	117	83
3Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carnosine	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0
Anserine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hydroxylysine	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
Ornithine	285	68	89	74	135	60	85	66	0	80
Ethanolamine	59	42	47	44	50	37	50	30	36	34
Lysine	419	443	488	332	371	370	419	355	349	362
Arginine	56	330	407	132	108	255	238	310	268	123
total	7176	6811	6423	6336	6266	5917	5806	5804	5678	5504

\* $\alpha$ -AAA,  $\alpha$ -アミノアジピン酸;  $\alpha$ -ABA,  $\alpha$ -アミノ酸;  $\beta$ -ABA,  $\beta$ -アミノ酸;  $\gamma$ -ABA,  $\gamma$ -アミノ酸; 1-MeHistidine, 1-メチルヒスチジン; 3Me-Histidine, 3-メチルヒスチジン.

遊離アミノ酸合計量の多寡は、各製品の呈味性とも関連を持ってくるので、ヒストグラムを作成しFig.2-2-1 に図示した。この図で各国製品中の遊離アミノ酸量を比較すると、日本産はかなり狭い範囲に集中しているのに、中国産、韓国産では銘柄間の品質上の格差がかなり大きいことが伺える。

1. 尺度として用いた日本産濃口醤油の主要遊離アミノ酸組成の特徴： 日本産醤油に共通して量的に多かった遊離アミノ酸を調べると、J/a、J/b のいずれの群でも上位数種のアミノ酸の種類は共通しており、Glu、Ala、Leu、Aspなどだけで全遊離アミノ酸量の43-48 %を占めていた。これらのアミノ酸プロファイルは極めて良く似ていたが、特にAsp の含量は2群の間で差はほとんど見られなかった。これに対して、Glu とAla の両アミノ酸は中小会社の製品の方が高い傾向が見られた。

2. 主要遊離アミノ酸組成から見た中国産醤油の特徴： 分析結果はTable 2-2-2 に示した通りであるが、このうち量的に多かった主要遊離アミノ酸を、積算棒グラフで整理するとFig.2-2-2 のようになる。これらの図表から分かるように、2検体(C-5、C-7)を除くとGlu(8-15%)が最も多かったが、それでも韓国・日本産醤油に比べればかなり低い値であった。この理由として中国では醤油製造原料として小麦の他に、塩基性アミノ酸が多くかつGlu 含量が低い麦麴<sup>51)</sup> も主原料の一つとして使用する<sup>12)、42)</sup>製品が多いために、Lys がやや多く、Glu が少ないという、韓国や日本の醤油とは異なる特有のアミノ酸プロファイルを持つのではないかと考えられた。また、Glu とAla に次いで多かったLeu(7-10%)とAsp(5-10%)は日本製品とほぼ同じ構成割合であったが、Lys は大部分の製品(7-10 %)において他の二か国の製品より高い傾向を示しており、中国産醤油に共通する特徴の一つといえる。なお今回供試した中には、Ala がすべてのアミノ酸中で最も多いという、他では見られない特異なプロファイルを示した醤油が2検体(C-5、C-7)があった。これらはいずれも中国南部地方の広東省産の製品であったが、Ala が高い理由については明らかではない。

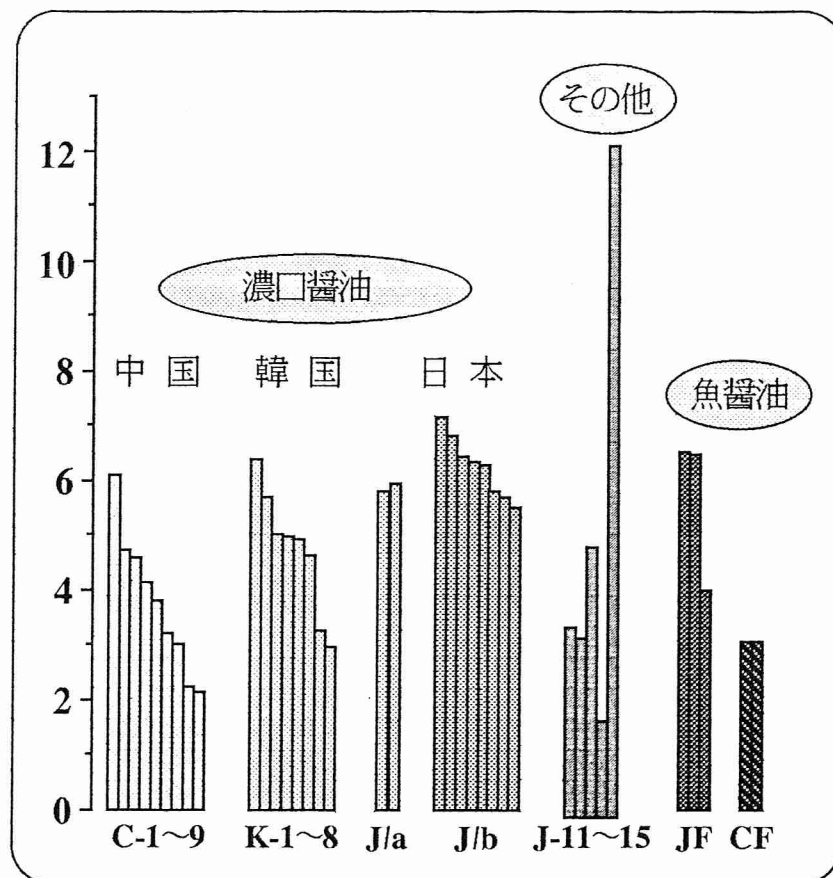


Fig. 2-2-1 三か国産醤油類の遊離アミノ酸量 (g/100 g)

Table 2-2-2. 中国、韓国および日本産醤油の遊離アミノ酸(mg/100g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	J/a*	J/b*
Taurine	14	19	24	10	4	18	19	120	13	7	14	2	4	5	5	2	11	9	13
Aspartic acid	485	416	404	417	185	271	215	127	192	745	632	311	504	409	405	321	188	428	442
Hydroxyproline	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	3
Threonine	237	181	210	218	178	142	111	86	95	281	255	176	217	169	167	139	133	258	270
Serine	358	271	281	297	233	196	129	99	131	376	345	263	290	238	236	192	187	363	395
Asparagine	132	20	45	43	46	41	38	80	21	0	0	0	0	14	14	10	13	13	7
Glutamic acid	926	733	707	443	309	436	236	185	228	1536	1264	1371	1064	1188	1177	687	585	1236	1385
Sarcosine	82	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	38	0	115	57
$\alpha$ -AAA*	3	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	7	3	0	0	4	1	0	5
Proline	391	271	306	258	222	225	205	139	120	407	349	431	324	412	408	200	207	356	393
Glycine	223	345	118	120	162	102	115	53	55	350	278	213	243	221	219	145	92	210	231
Alanine	565	446	343	329	482	281	468	129	159	506	404	427	405	435	431	208	269	418	496
Citrulline	83	24	25	20	83	46	0	81	5	0	12	10	26	22	22	1	27	90	94
$\alpha$ -ABA*	32	18	6	0	14	8	28	5	2	4	4	9	10	19	19	2	5	15	20
Valine	400	287	324	342	268	216	176	117	149	348	299	223	273	226	224	159	194	384	402
Methionine	82	69	91	81	62	46	37	49	42	76	43	85	52	67	66	46	52	97	104
Cystine	6	7	20	11	0	0	2	20	12	0	0	5	9	8	8	0	0	0	2
Isoleucine	261	222	257	279	212	150	129	107	131	211	259	183	162	153	151	146	174	301	322
Leucine	396	345	414	412	328	230	226	154	223	332	453	432	232	338	335	272	281	443	489
Tyrosine	89	61	183	168	59	80	56	110	102	135	99	110	35	81	80	82	80	66	74
Phenylalanine	89	113	117	150	82	59	67	88	118	28	156	145	56	78	77	119	130	134	166
$\beta$ -Alanine	2	4	6	6	2	1	3	5	1	6	5	1	3	2	2	2	1	2	2
$\beta$ -AIBA*	1	0	0	0	1	0	0	5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0
$\gamma$ -ABA*	68	36	23	14	175	49	179	45	14	5	5	101	8	8	8	4	0	15	16
Histidine	121	100	102	63	68	68	53	67	42	159	136	78	136	123	121	67	51	136	114
3Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
1Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
Carnosine	0	29	1	0	14	0	29	22	1	0	0	1	5	0	0	0	0	8	0
Anserine	0	0	2	0	0	0	31	19	0	2	0	1	3	0	0	0	0	0	0
Hydroxylysine	1	0	0	0	6	2	35	12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0
Ornithine	181	100	20	12	128	54	45	27	13	10	27	41	52	50	50	19	83	72	100
Ethanol amine	68	40	35	29	41	33	34	28	17	45	31	45	37	44	44	21	28	43	43
Lysine	444	356	234	194	359	324	294	150	115	336	275	173	453	356	97	171	151	394	390
Arginine	341	170	298	226	71	130	61	97	132	453	331	182	338	243	241	226	34	246	217
total	6079	4740	4594	4141	3794	3207	3022	2236	2138	6360	5677	5024	4943	4910	4609	3279	2980	5861	6250

\* J/a, 大手会社醤油平均値(2検体); J/b, 中小会社醤油平均値(8検体)

\*  $\alpha$ -AAA,  $\alpha$ -アミノアジピン酸,  $\alpha$ -ABA, アミノ酪酸,  $\beta$ -AIBA,  $\beta$ -アミノイソ酪酸,  $\gamma$ -ABA,  $\gamma$ -アミノ酪酸, 1-Me-Histidine, 1-メチルヒスチジン;  
;3Me-Histidine, 3-メチルヒスチジン.

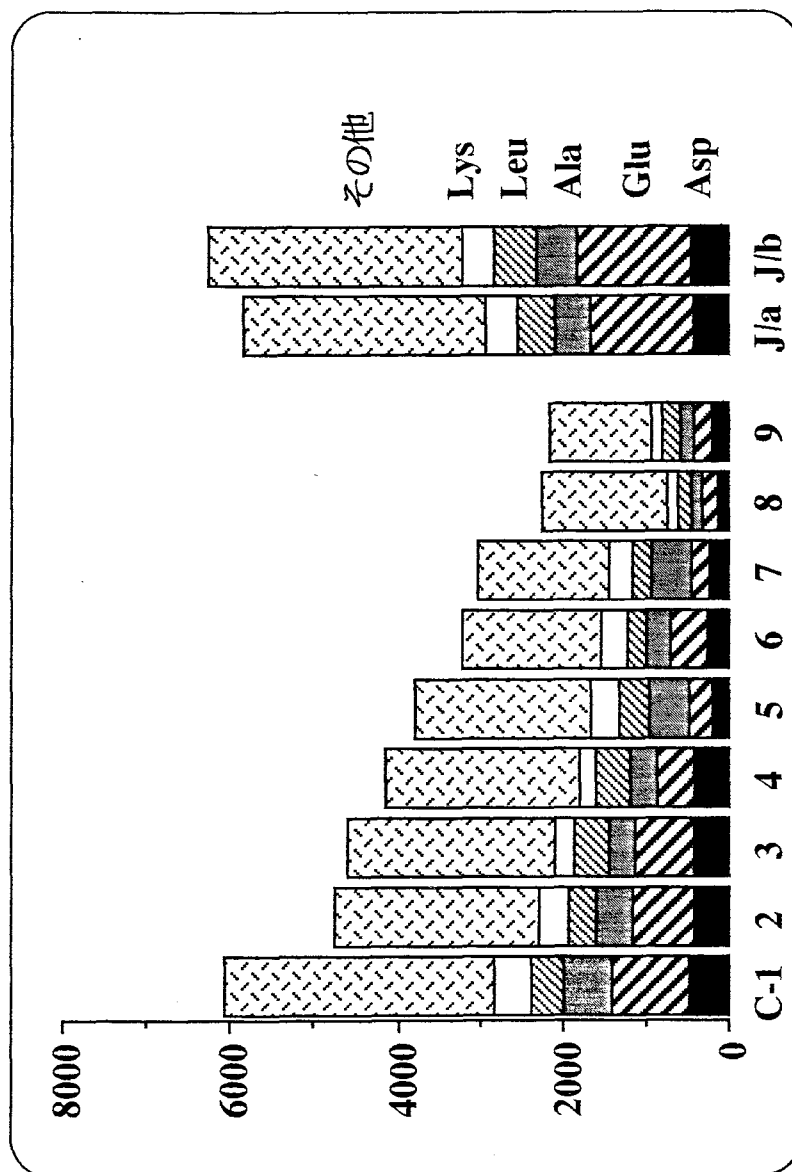


Fig. 2-2-2 中国および日本産醤油の主要遊離アミノ酸 (mg/100 g)

3. 主要遊離アミノ酸組成から見た韓国産醤油の特徴： アミノ酸分析の結果は中国産醤油とともにTable 2-2-2 に示した通りであるが、韓国産醤油の場合は中日両国製品と異なり、Table 2-1-1 に示したように本醸造の1検体を除いた残り7種の試料のすべてが、添加割合こそ15-90%と異なるものの、酸分解アミノ酸液(HVP)を配合して製造された『混合醤油』である。韓国で用いられているHVPの原料は明らかではないが、原料の如何を問わずHVP<sup>52)</sup>に共通して多いGlu+Aspが遊離アミノ酸合計量に占める割合を調べると、Fig. 2-2-3 に図示したように、HVPを配合していない本醸造製品の1検体を除いて、すべて31-36%と高い値を示した。これに対して中国産は13-24%、日本産は26-31%と顕著な違いが見られた。韓国産醤油では、すべての醤油においてGlu構成比(20-27%)が最も高く、日本産のそれ(20-25%)とほぼ同じであったが、HVP配合比が高くかつアミノ酸合計量も多いグループでは、Asp(11-12%)とArg(6-7%)の占める割合も相対的に高い点で、日本産・中国産のいずれとも異なる、独自のアミノ酸プロファイルを示した。

4. 低含量遊離アミノ酸組成から見た三か国産醤油の特徴： 各醤油に含まれる遊離アミノ酸(Table 2-2-1、2-2-2)を多い順にみると、11位から20位に分類されるアミノ酸の含量はいずれの場合でもおよそ数十mgから300 mgの範囲である。これらの低含量アミノ酸の組成に注目してみると、中国産醤油はアスパラギン(Asn)と $\gamma$ -アミノ酪酸( $\gamma$ -ABA)が相当量含まれる点で際立った違いを見せていた。すなわちAsnは中国産で20-132 mg、 $\gamma$ -ABAは14-179mg含まれているのに対し、日韓両国産では1検体(K-3)を除いて、16 mg以下しか見出されなかった。これは中国産醤油の製造に用いる小麦・麴の原料組成が両国とは異なること、また韓国ではAsnを全く含まないHVPを多用していることなどによると考えられた。また、韓国産醤油ではシトルリン含量が0-27mgとかなり少ないのに対して、中国産では2検体(C-7、C-9)を除いて20-83 mg、日本産では57-124mgと対照的な値を示していた。本化合物はHVP(J-15)に全く含まれていなかったことから、アミノ酸液混合比の高い韓国産醤油では極め

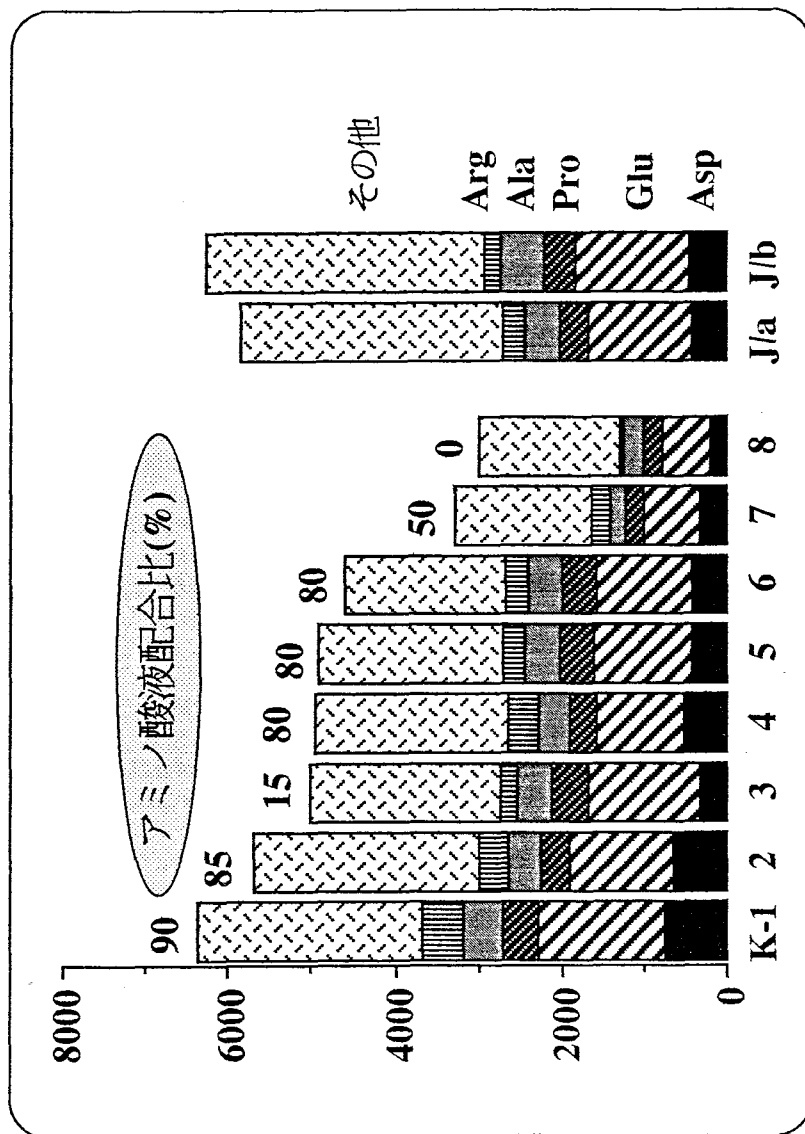


Fig. 2-2-3 韓国および日本産醤油の主要遊離アミノ酸 (mg/100 g)

て低い含量になったものと思われる。

5. 濃口以外の醤油の遊離アミノ酸組成の特徴： これらの醤油に含まれる遊離アミノ酸組成はTable 2-2-3 に示した通りであるが、主要なものについては魚醤油とともにFig. 2-2-4 に図示した。今回供試した薄口醤油はLys、Arg がGlu に次いで多く、この2種だけで遊離アミノ酸合計量の15 %を占めていた。一方、Glu の比率は12 %で濃口醤油の半分程度しか占めておらず、Ala の割合も相対的に低いという特徴を示していた。醤油の褐変物質生成機構に関しては、アミノ酸としては $\beta$ -Ala やLys の反応性が高いことが分かっており<sup>53)</sup>、醤油中の遊離アミノ酸と褐変色素の関係については興味を持たれるところである。溜り醤油はArg が最も多く、17 %を占めるという特異なパターンを示しており、大豆を主原料として使用している<sup>37)</sup> ことが影響しているものと考えられた。原料大豆の構成アミノ酸<sup>51-55)</sup>のうち最も多いGlu が、溜り醤油中の遊離アミノ酸としては第2位で12 %に止まった理由は、麹菌のタンパク分解酵素の働きが濃口醤油の場合とは微妙に違うためと考えられるが明らかではない。再仕込み醤油は麴から諸味に仕込む際に、食塩水の代わりに生揚げ醤油を用いたもの<sup>37)</sup>で、諸成分の濃度は一般の濃口醤油より高い<sup>56)</sup>はずである。しかし今回供試した試料については、濃口醤油よりむしろかなり低めであった。比重や全窒素量も低かったことと併せて考えると、再仕込みに用いた生揚げ醤油の品質が必ずしも良いものでなかったこと、また再仕込み醤油では銘柄間の品質差<sup>57)</sup>が相当に大きいことを示唆していると考えられる。白醤油は熟成および火入れの両段階で、可能な限り色の濃化を抑制した品種<sup>37)</sup>で、原料中に占める大豆の割合も他の4種に比べるとかなり少ない。濃口醤油と比べてAsp(3%)、Ala(5%)、Val(4%)、Ile(3%)が少なく、逆にGlu(29%)やTyr(4%)が多いのは、明らかに原料の構成アミノ酸<sup>55)</sup>を反映したものであるといえよう。小麦グルテンを原料としたHVP は、諸味に加えて新式醸造醤油を製造したり、アミノ酸混合醤油を生産<sup>52)</sup>するのに用いられる。今回の分析結果では、Glu、Pro、Leu の3種類だけでアミノ酸総量の50 %を占めており、原料小麦のアミノ酸構成<sup>52)</sup>をほぼ反映した比較的単純なアミノ酸



Table 2-2-3. 日本産各種醤油と中日両国産魚醤油の遊離アミノ酸(mg/100g)

	J-11	J-12	J-13	J-14	J-15	JF-1	JF-2	JF-3	CF-1	CF-2
Taurine	3	4	23	0	0	603	200	170	165	114
Aspartic acid	215	187	495	50	494	211	268	248	116	162
Hydroxyproline	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Threonine	160	163	235	53	415	227	243	243	128	162
Serine	192	207	344	79	789	145	84	194	20	109
Asparagine	0	14	19	0	0	54	576	0	0	0
Glutamic acid	420	390	782	515	4129	820	411	367	336	335
Sarcosine	208	145	0	80	0	0	161	140	0	0
$\alpha$ -AAA*	12	37	5	0	0	0	6	11	13	0
Proline	201	28	291	136	1260	451	174	106	53	112
Glycine	98	134	184	36	471	307	210	143	136	119
Alanine	169	186	348	80	816	680	432	275	341	246
Citrulline	18	0	4	13	0	78	234	523	146	246
$\alpha$ -ABA*	6	0	4	2	0	64	58	1	23	13
Valine	205	198	336	70	420	372	425	239	241	207
Methionine	82	0	92	24	140	246	307	132	143	155
Cystine	6	95	12	9	193	35	48	23	9	14
Isoleucine	191	214	300	58	290	242	327	96	114	119
Leucine	248	346	450	100	777	244	408	107	137	153
Tyrosine	76	35	91	64	452	252	160	77	83	120
Phenylalanine	148	195	234	83	598	170	224	31	36	36
$\beta$ -Alanine	2	9	1	1	0	10	2	2	15	4
$\beta$ -AIBA*	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0
$\gamma$ -ABA*	20	0	18	7	54	15	8	6	14	4
Histidine	129	95	104	25	205	145	435	306	65	153
3Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
1Me-histidine*	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
Carnosine	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0
Anserine	0	0	0	0	0	0	2	7	29	1
Hydroxylysine	1	2	0	0	0	22	10	4	14	6
Ornithine	94	0	63	54	0	398	286	43	238	104
Ethanol amine	34	0	38	19	85	81	58	47	70	40
Lysine	276	31	213	115	205	581	676	451	381	305
Arginine	260	541	253	72	407	52	53	16	5	14
Total	3471	3256	4941	1745	12199	6505	6488	4014	3072	3054

\*  $\alpha$ -AAA,  $\alpha$ -アミノアラジニン酸;  $\alpha$ -ABA, アミノ酪酸;  $\beta$ -AIBA,  $\beta$ -アミノイソ酪酸;  $\gamma$ -ABA,  $\gamma$ -アミノ酪酸; 1-MeHistidine, 1-メチルヒスチジン; 3Me-Histidine, 3-メチルヒスチジン.

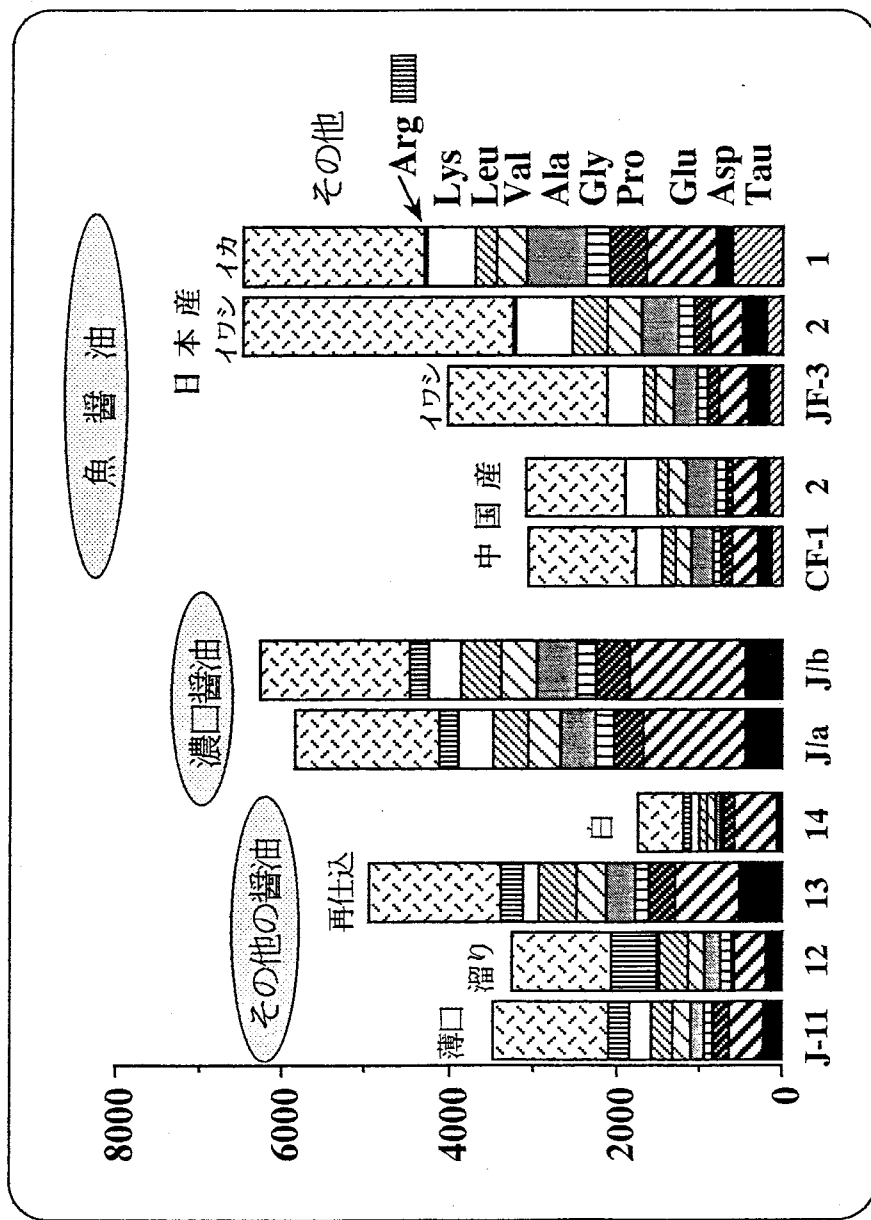


Fig. 2-2-4 各種醤油(日本)と魚醤油の主要遊離アミノ酸 (mg/100 g)

プロフィールであった。

6. 中日両国産魚醤油の遊離アミノ酸組成の特徴： 分析結果を濃口以外のその他の醤油とともにTable 2-2-3 に示す。日本農林規格によると醤油製造原料としては動物性タンパク質を用いることは認められておらず、魚醤油は醤油の範疇には含まれない。しかしこれは麴を用いないものの発酵調味料の一種<sup>32, 58, 59)</sup> であり、特有の濃厚な味と匂いを持っていることから、しよつつる<sup>54)</sup> を初め、東南アジア諸国産の製品について品質や製造法に関する研究が多数ある。日本産魚醤油のうちイワシを原料とした2種を比べると伝統的な製品JF-3では、アミノ酸合計量が工業的製品JF-2に比べて38% 低い、個々のアミノ酸はTable 2-2-3 に図示したようにGlu とシトルリンの割合が高く、逆にアスパラギン、Leu およびオルニチンが低いという特徴がみられた。また、イカイしるではTau、GluおよびPro 含量が著しく高く、一方His はイワシいしるの約三分の一程度と低い値を示した。

次に中国産魚醤油についてみると、2検体間の差は小さく、特にCF-2は日本の伝統的製品JF-3のプロフィールときわめて良く似ていた。今回供試したのは中国産2種、日本産3種と数は少ないが、主要な構成アミノ酸の種類はほぼ共通しており Lys、Glu、Ala、Val、Tauの5種が多かった。中国ではかつては約1-2 年間かけて自然発酵させ製造していたが、近年は需要に追いつかないため40-50 °Cという高めの温度で20-30 日程度保温発酵させる方法<sup>40)</sup> に切り替わっており、遊離アミノ酸量も日本産の約半分と、内容的にはかなり異なる製品であることが分った。

### 第三節 有機酸と無機成分

遊離アミノ酸に次いで醤油の呈味と深い関連を持つ水溶性成分としては、有機酸と無機成分が挙げられる。今回分析対象とした有機酸は13種であるが、添加回収試験により同定ができなかったリンゴ酸とマロン酸は除外した。アミノ酸の場合と同様に、日本産濃口

醤油中のこれらの成分プロフィールを基準として、中国産および韓国産醤油の特徴を明らかにした。

#### 実験方法

1. 有機酸： イオン排除タイプのカラム (Shim-pack SCR-101H,  $3.8 \times 300$  mm) と紫外分光検出器 SPD-6A (210 nm) を組み合わせた単一溶媒 HPLC に、酸性水 (過塩素酸で pH 2.10 に調整) を  $50^\circ\text{C}$ 、 $1.0$  ml/min で送液し、得られたデータはクロマトパック C-R6A を用い、1 点検量線法による外部標準法で定量した。本法では 18 種の有機酸を 1 検体当たり 20 分間で分析できる。本分析結果で採用したデータは、いずれも 2-3 回の分析値の平均値を使用した。またグリコール酸はコハク酸と同じ保持時間に溶出するが、醤油中でのグリコール酸濃度はコハク酸と比べると極めて低いので、ここではすべてコハク酸として表示した。試料は水で 500 倍に希釈後、上述の逆相担体を充填したカラムとメンブランフィルターで前処理し、脱脂・除タンパクした後、HPLC に注入した。

2. 無機成分： 電気伝導度検出器 CDD-6A とプレヒーターを装備したオープン CT0-6AS および送液ポンプ LP-6A からなる島津製作所製ノンサプレッサー型イオンクロマトシステム HIC-6A に、陽イオン分析用カラム (IC-C2,  $4.6 \times 125$  mm) と陰イオン分析用カラム (IC-A3,  $4.6 \times 150$  mm) を組み合わせて、単一溶媒溶出を行った。溶離液は陽イオン用として 5 mM 酒石酸 + 1 mM 2,6-ピリジンジカルボン酸、陰イオン用には 10 mM p-ヒドロキシ安息香酸 + 4 mM Bis-Tris をそれぞれ、いずれも  $40^\circ\text{C}$  で、 $1.2$  ml/min 送液した。1 検体の標準分析所要時間はそれぞれ 15、10 分間である。分析に当たっては 1 点絶対検量線を用いる外部標準法によったが、データはいずれも 2-3 回の分析値の平均値を使用した。標準試料は和光純薬製のイオンクロマト用標準溶液 (Na, K, Mg, Ca, Cl,  $\text{PO}_4$ ; いずれも 1000 ppm) を水で希釈して用いた。醤油試料は水で 500 倍に希釈後、遊離アミノ酸の場合と同じ前処理を行った。本法では陰イオン分析時に、有機酸の一つである酢酸が無機リン酸イオンとほぼ同じ保持時間に溶出するので、本条件下で酢酸の検量線も作成しておき、別途実施した有機酸分析結果で得た酢酸量に相当する面積値を、本クロマトグラ

ム上のリン酸イオンの面積値から差し引く補正計算を行った。

## 結果および考察

1. 比較の基準とした日本産濃口醤油の有機酸組成： 比較の尺度とした日本産濃口醤油については前節と同様に、大手会社の製品と中小会社の製品の2群（J/a、J/b）に分け平均値を算出し、中国産および韓国産醤油との比較にはこれらを用いた。

個々の日本産濃口醤油に含まれる有機酸の組成はTable 2-3-1に示した通りであるが、平均すると大手2社の製品では乳酸が約1000 mgで最も多く、コハク酸が900 mg前後でこれに次ぎ、クエン酸、ピログルタミン酸はいずれも300 mgであった。これに対し各地方に点在する小規模生産者の製品では、平均するとコハク酸が1100 mgで最も多く、乳酸量は大手製品とほぼ同じレベルであった。これらに次いで多かったのは、順にクエン酸、ピログルタミン酸であるが、どちらの濃度も大手製品の2倍以上高く、個性的な味の特徴を形成する上で少なからぬ役割を演じているものと考えられた。

2. 有機酸から見た中国産醤油の特徴： 分析結果は2群にグループ分けした日本製品のデータとともにTable 2-3-2に、また主要なものについてはFig. 2-3-1に示した。全有機酸量は最も高いものでは4622 mg(/100 g、以下同様)にも達し、低いものの4倍近くにも及んだが、平均値で見るとJ/aとJ/bのほぼ中間の値を示していた。量的に多かったものは乳酸(372-2423 mg)、コハク酸(199-1833 mg)、ピログルタミン酸(193-626 mg)、クエン酸(119-588 mg)の4種類で、比較の対象としたJ/a、J/bの場合と同じ傾向であった。これらが全有機酸中に占める割合を各国別の平均値で見ると、中国産では37、29、14および11%となり、これら4種で全有機酸の91%を占めていたのに対し、日本産J/aでは40、33、10および11%（計94%）、J/bでは27、27、13および20%（計87%）であった。中国産醤油中の乳酸とコハク酸はJ/aとJ/bのほぼ中間程度の割合を示し、ピログルタミン酸はJ/b、クエン酸はJ/aとほぼ同じ割合であった。

低含量の有機酸について詳細に検討すると、中国産醤油では1

Table 2-3-1. 日本産濃口醤油の有機酸(mg/100g)

Acid	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10
Oxalic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Citric	791	463	261	729	557	427	190	338	2261	691
Tartaric	0	0	0	0	56	0	0	0	210	0
Pyruvic	0	0	38	0	0	0	54	78	417	0
Succinic	475	1755	2292	886	1335	1167	653	536	973	668
Lactic	2486	937	588	673	1432	963	1192	835	220	1221
Formic	134	0	0	77	270	68	174	85	550	132
Fumaric	0	8	0	0	0	0	0	1	28	1
Acetic	190	0	0	0	105	0	0	113	0	145
Levulinic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyroglutamic	211	710	493	685	400	331	218	341	911	437
Total	4288	3873	3672	3049	4157	2955	2481	2327	5571	3295

Table 2-3-2. 中国、韓国および日本産醤油の有機酸 (mg/100g)

Acid	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	J/a*	J/b*
Oxalic	47	0	20	29	0	0	0	0	0	0	0	11	1	0	1	0	0	0	0
Citric	544	275	548	588	131	119	167	229	357	308	321	94	248	131	264	200	209	308	761
Tartaric	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	89	0	0	0	0	22	0	33
Pyruvic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27	67
Succinic	1026	1417	1117	1833	383	545	199	588	806	346	403	145	292	278	526	526	453	910	1115
Lactic	1967	899	723	898	1605	372	2423	791	601	319	432	1031	490	233	461	389	1158	1078	1049
Formic	110	237	45	409	145	0	78	0	0	489	337	0	389	348	198	158	0	121	156
Fumaric	0	2	1	4	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Acetic	104	82	0	0	122	0	81	93	123	70	0	1320	109	0	206	0	0	0	69
Levulinic	198	0	0	0	0	0	0	0	0	329	230	172	234	214	208	271	0	0	0
Pyroglutamic	626	415	410	615	496	193	380	283	383	215	252	288	304	148	502	205	369	275	524
Total	4622	3387	2864	4376	2882	1229	3328	1984	2271	2077	1975	3150	2067	1352	2366	1749	2211	2719	3779

\* J/a,大手会社濃口醤油平均値 (2検体); J/b,中小会社濃口醤油平均値 (8検体)

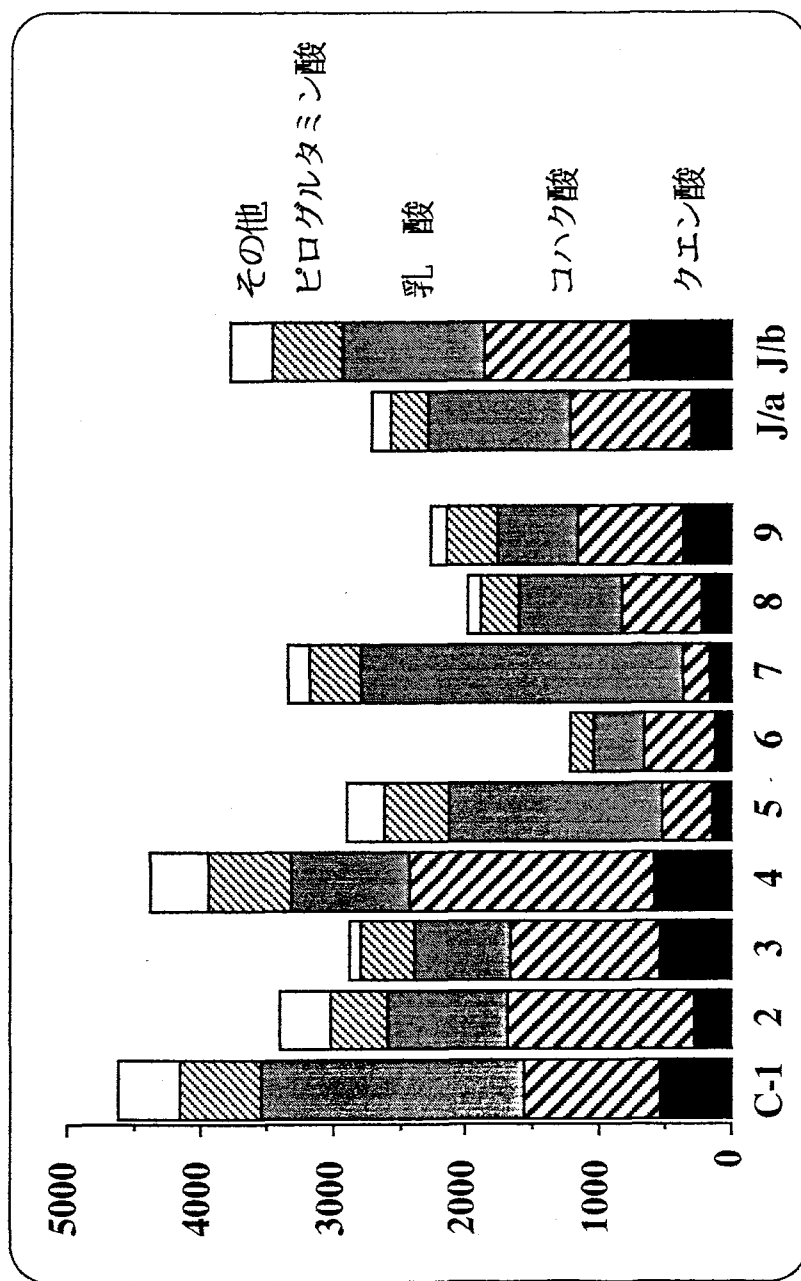


Fig. 2-3-1 中国および日本産醤油の有機酸組成(mg/100 g)



検体だけからレブリン酸が検出されている。この有機酸は醤油製造の主原料の一つとして用いられる脱脂大豆に含まれる糖類から分解されて生じることが多く、半定量的なレブリン酸反応試験（検出限界50-100 ppm）では本醸造醤油からは検出されてはならない<sup>36)</sup> ことになっている物質である。なお、日本産本醸造濃口醤油（特級）のJ/a、J/bからは当然のことながら全く見いだされなかった。また、揮発性酸のギ酸(4%)と酢酸(1-2%)の分布割合は中日両国の間でほぼ同じであった。

3. 有機酸から見た韓国産醤油の特徴： HPLCによる分析結果は中国製品のデータと合わせてTable 2-3-2 に、また主要なものについてはFig. 2-3-2 に示した。合計量で比較すると3000 mg を越えていたのはK-3 の1品目だけで、2000 mg 前後のものが多かった。これはJ/a より21 %低く、個性的な製品の多いJ/b と比べると45 %少ない値であった。組成比で上位2種の酸は、中国および日本製品と同様に乳酸(26 %)、コハク酸(17 %)であったが、この両者を合わせても43 %にしかならず、代りに揮発性酸が多く、中国産(66 %)、J/a(73%)とは有機酸プロファイルが相当に異なる製品であることがわかった。ピログルタミン酸の割合は三か国のいずれもほぼ同じ(10-14 %)であったが、韓国産醤油ではレブリン酸(11 %)がこれに次いで多く、しかも供試した8品目のうち1検体を除くすべての検体に172-329 mg (平均237 mg) 分布していたのは、極めて特徴的であった。これは容器に記載された表示によれば、不検出の1検体(K-8、本醸造)を除く残りの7検体が配合比こそ異なるものの、アミノ酸混合醤油であることによるものであろう。また、揮発性酸は必ずしも醤油の味に良い影響を及ぼさないと考えられる<sup>60)</sup> が、韓国産ではギ酸と酢酸が合わせて21 %にも達し、特に酢酸量の多いK-3 では、僅かではあるが刺激的な匂いも認められた。この値は中国産(6 %)、日本産(4-6 %) 醤油と比べかなり高い値であったことも考えると、今後改善されるべき課題の一つといえよう。

4. 有機酸から見た濃口以外の日本産醤油の特徴： 有機酸組成をTable 2-3-3 に示す。薄口(J-11)では濃口と比べてコハク酸の割

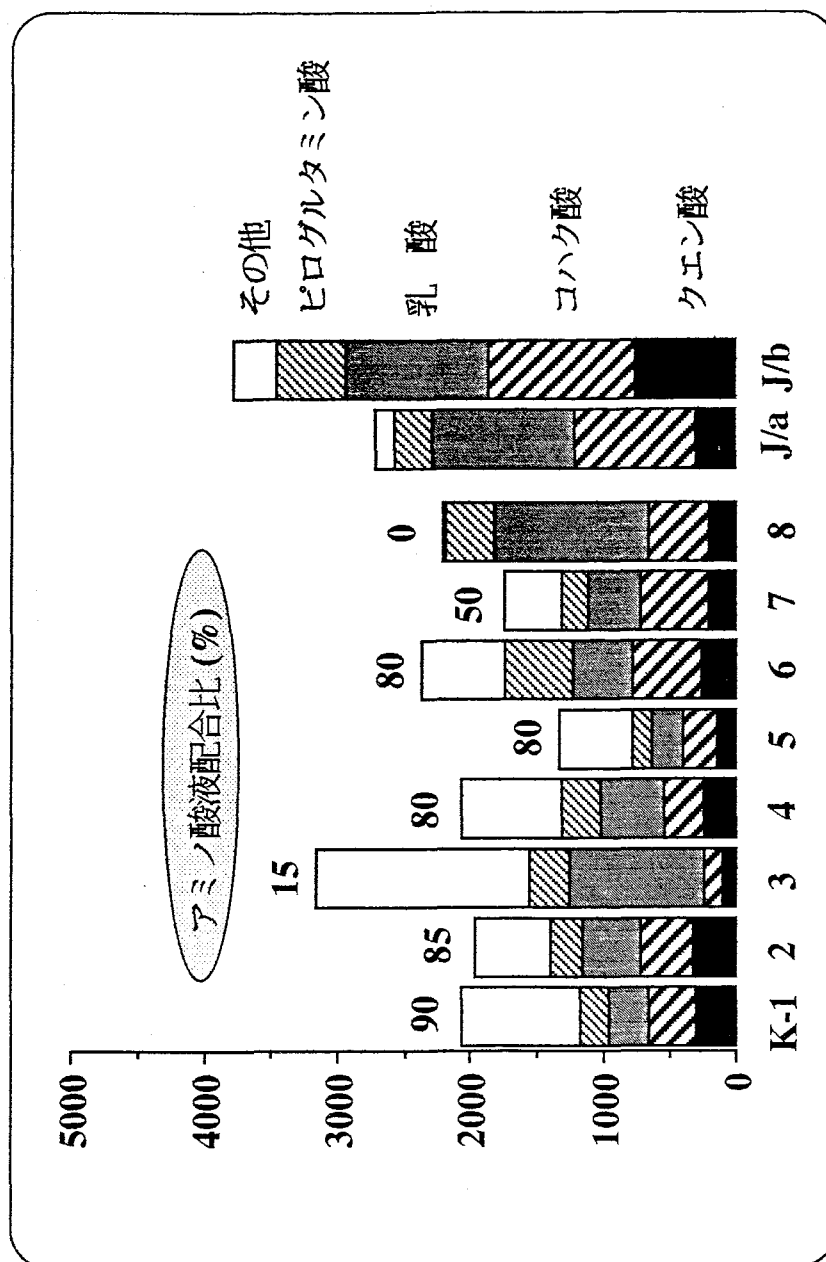


Fig. 2-3-2 韓国および日本産醤油の有機酸組成 (mg / 100 g)

Table 2-3-3. 日本産各種醤油と中日両国産魚醤油の有機酸 (mg/100g)

Acid	J-11	J-12	J-13	J-14	J-15	JF-1	JF-2	JF-3	CF-1	CF-2
Oxalic	0	0	70	0	0	0	0	0	0	4
Citric	114	2034	3360	0	0	0	0	0	132	0
Tartaric	0	0	0	0	0	0	0	0	59	0
Pyruvic	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0
Succinic	1840	1849	2427	421	0	0	0	769	0	369
Lactic	808	1939	1348	466	0	949	1738	833	147	377
Formic	84	481	143	0	211	65	0	91	0	0
Fumaric	0	133	2	0	0	0	0	0	0	0
Acetic	0	0	0	0	0	86	127	0	438	0
Levulinic	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyroglutamic	297	571	919	218	207	438	444	300	257	437
Total	3143	7057	8269	1105	449	1538	2309	1993	1033	1187

合が高く、逆に乳酸の割合が低かった。また、溜り(J-12)と再仕込み醤油(J-13)ではコハク酸のほかにクエン酸含量がいずれも2-3 gと非常に高いという特徴が見られた。白醤油(J-14)はどの有機酸も低含量で、合計値も穀物を原料とした醤油中では最低値を示した。当然のことであるが、発酵工程を含まないHAP(J-15)は、有機酸含量が今回分析した全検体中で最も低く、500 mgに満たなかった。

なお溜り醤油からは、前述のように本醸造醤油からは検出されてはならない<sup>36)</sup> ことになっているレブリン酸が検出された。この有機酸は醤油製造の主原料の一つとして用いられる脱脂大豆に含まれる糖類から分解されて生じることが多く、一般的に混合醤油の識別の手がかりとされる物質であるが、溜り醤油の場合は供試試料が本醸造品であることから、着色の目的で添加しているカラメルに由来するものと推定された。

5. 有機酸から見た魚醤油の特徴： 分析値は濃口以外の日本産醤油とともにTable 2-3-3に、また主要なものについてはFig. 2-3-3に示した。魚醤油のうち伝統的な製法で製造された試料では中国産、日本産とも乳酸とピログルタミン酸のほかに酢酸が多かった。本研究で供試したこれらの製品では、クエン酸は極めて低いものが多く、穀物を原料とする場合とは異なる傾向を示した。同じイワシを原料とした魚醤油でも、工業的製品JF-2では乳酸含量が極めて高く、代わりにコハク酸が全く検出されないという特徴があった。このことから、全魚体をそのまま用いる自己消化法による製品では、タンパク分解酵素以外の代謝酵素の作用も現れるため、特定の酵素(群)を固定化して用いた場合とでは、製品中に含まれる遊離アミノ酸ばかりでなく、有機酸などの構成にもかなりの影響を与えるものと考えられた。

6. 無機成分から見た三か国産濃口醤油の特徴： イオンクロマトによる日本産濃口醤油10検体中の無機成分分析結果をTable 2-3-4に、また主要なものについてはFig. 2-3-4に示した。またそれらのうち、大手会社製品の平均値をJ/a、中小会社製品の平均値をJ/bとし、中国および韓国産醤油の個別データとともにTable 2-3-5に

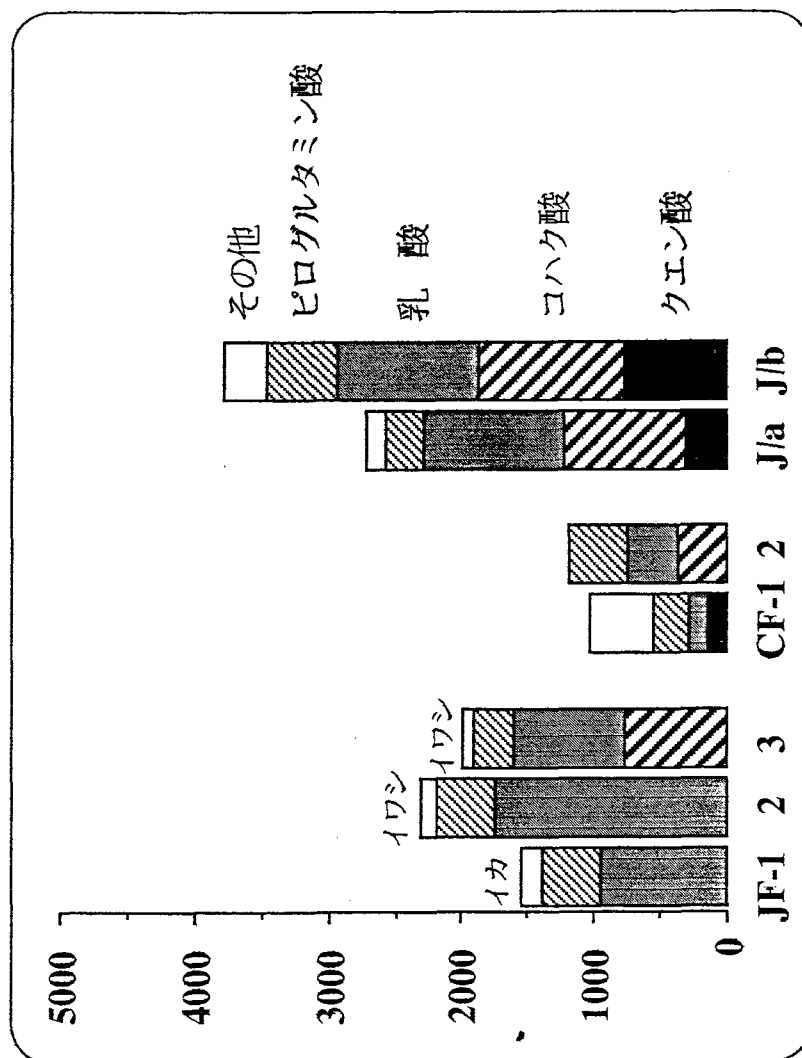


Fig. 2-3-3 魚醬油と日本産醬油の有機酸組成 (mg /100 g)

Table 2-3-4. 日本産濃口醤油の無機成分 (mg/100 g).

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10
Na <sup>+</sup>	6808	8411	7387	8679	8395	7863	8082	6911	8199	7003
K <sup>+</sup>	1717	474	394	435	476	411	391	1679	2041	1808
Ca <sup>2+</sup>	147	57	57	51	61	75	56	140	147	224
Mg <sup>2+</sup>	0	0	32	0	0	0	0	33	0	0
Cl <sup>-</sup>	7717	8386	7571	9177	9273	8043	8741	8379	8470	8161
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2172	1016	524	951	1049	658	990	950	1269	1131
Total	18559	18345	15966	19293	19254	17050	18261	18092	20125	18328

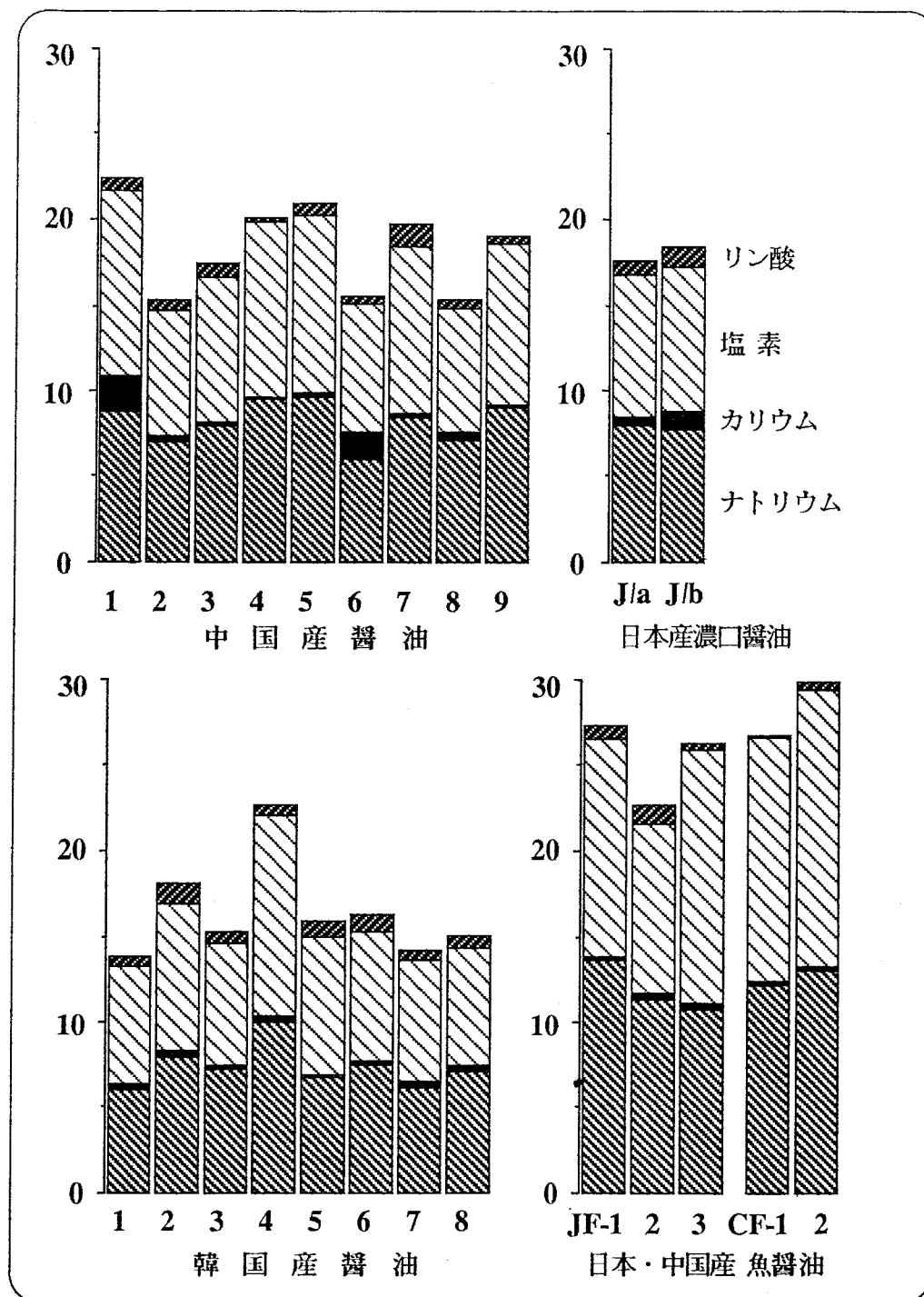


Fig. 2-3-4 三か国産醤油・魚醤油の主要無機成分(g / 100 g)

Table 2-3-5. 中国、韓国および日本産醤油の無機成分 (mg/100 g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	J/a*	J/b*
Na <sup>+</sup>	8764	6974	7991	9473	9631	5972	8480	7114	9047	6018	7951	7196	9972	6710	7430	6180	7115	7973	7724
K <sup>+</sup>	2039	398	176	188	269	1662	241	418	157	374	412	263	384	204	299	316	365	401	1128
Ca <sup>2+</sup>	223	79	386	440	85	130	93	58	354	54	60	64	131	64	78	61	48	65	110
Mg <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	8
Cl <sup>-</sup>	10915	7316	8465	10169	10290	7460	9653	7319	9333	6829	8464	7082	11721	8020	7618	7095	6913	8392	8392
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	691	567	801	263	819	407	1393	397	555	689	1269	701	553	948	964	670	640	824	1133
Total(g/100 g)	22.6	15.3	17.8	20.5	21.1	15.6	19.9	15.3	19.4	14.0	18.2	15.3	22.8	15.9	16.4	14.3	15.1	17.7	18.5

\* J/a, 大手会社濃口醤油平均値 (2検体); J/b, 中小会社濃口醤油平均値 (8検体)



示した。まず全無機成分の合計量についてみると、中国産の平均は18.7 gでJ/8 とほぼ同じ値を示したが、韓国産では16.6 gで中国産より11 %以上低く、J/a は両者のちょうど中間程度であった。次に各成分ごとに詳細に組成を検討すると、ナトリウムは中国産醤油が最も高く（平均8.2 g、以下同様）製品間のばらつきも大きかったが、韓国産（7.3 g）は1検体を除き安定した値を示していた。組成比で見ると中国・韓国・J/a のいずれも44-45%で一定であったが、J/8 ではカリウムの割合が他より高かったため、相対的にナトリウムの比率は低くなった。カリウム濃度はすべての醤油について200-400 mgと1600-2000 mgの2群に大別することができ、韓国産とJ/a は供試したすべての検体が低含量グループに属していたが、中国産9検体のうちの2検体と、J/8 に属する8検体のうち半数は高含量であるという特徴があった。これは諸味を仕込む時に使う塩の種類の違いよりは、K/Na比が圧倒的に高い大豆<sup>48)</sup>の使用割合に依存しているものと考えられた。カルシウムは数十mg前後と150-400 mgの範囲の2群に大別された。韓国産とJ/a はほぼすべてが前者に属し、中国産とJ/8 は両者のタイプが約半数ずつであった。中国の場合は醤油製造に用いる原料水は、飲用に適するものであれば含有無機成分<sup>61, 62)</sup>に関して特に制限はない。しかし、製品中に含まれるミネラル類の産地別の特徴は、用水よりも原料穀物中の成分組成の影響が大きい<sup>62)</sup>と思われる。塩素イオンは全無機成分に占める割合が、いずれの製品でもほぼ45-48 %と一定で、その多寡は個々の製品ごとに見るとナトリウム含有量とほぼ比例関係にあった。塩素イオンはヒトが味を認識するために不可欠である<sup>63)</sup>が、醤油のように高濃度で存在する場合の味覚生理学的作用については研究例がなく、今後の課題である。リン酸イオンはいずれの試料でもミネラル合計量のおよそ4-6 %であったが、試料間におけるばらつきはかなり大きかった。中国産で麴を主原料の一つとして用いていた3検体は、他のすべての醤油よりリン酸含量が低かったことから、原料組成に由来する中国産醤油の特徴の一つといえよう。

7. 無機成分から見た濃口以外の日本産醤油の特徴： 今回比較のため分析した濃口以外の醤油の組成はTable 2-3-6 に示したが、こ

Table 2-3-6. 日本産各種醤油と中日両国産魚醤油の無機成分 (mg/100 g)

	J-11	J-12	J-13	J-14	J-15	JF-1	JF-2	JF-3	CF-1	CF-2
Na <sup>+</sup>	8793	6997	10016	6978	9000	13590	11363	10769	12198	12953
K <sup>+</sup>	283	1687	179	93	70	254	265	267	193	244
Ca <sup>2+</sup>	47	143	433	15	44	63	60	82	55	59
Mg <sup>2+</sup>	45	0	30	0	35	0	0	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	9359	8440	10165	8586	11129	12670	9997	14832	14183	16160
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	841	1240	758	1263	410	805	985	437	166	492
Total(g/100 g)	19.4	18.5	21.6	16.9	20.7	27.4	22.6	26.4	26.8	30.0

れらはすべて1検体ずつであるので必ずしも代表的な値とは限らない。薄口は色沢の濃化を抑制する目的で、諸味を仕込む際に使用する食塩量を濃口製造の場合より1割程度高くする<sup>37)</sup>ので、当然のことながらナトリウムおよび塩素の含有量が、濃口よりも13%ほど高かった。次に、溜り醤油は大豆を、白醤油は小麦をそれぞれ主原料としているため、前項で述べた理由からカリウム含量は相対的に他の種類よりも前者では高く、後者では低いという特徴が見られた。再仕込み醤油では諸味を仕込む際、22%前後の食塩水の代わりに生揚げ醤油を用いるので、食塩以外の穀物原料由来の無機成分含量が、一般の濃口醤油よりも高めになったものと考えられる。

8. 無機成分から見た魚醤油の特徴： 魚醤油では腐敗細菌の活動を抑えながら常温で自己消化を進めるため、穀物を原料とする醤油より塩分濃度がかかなり高くなるように、食塩を添加するのが一般的である。今回の分析値でもナトリウム量は濃口醤油の平均値の1.5倍以上もあった。原料として用いるイワシ全魚体中のカリウム濃度は不明であるが、体重の半分を占める可食部のデータ<sup>64)</sup>を見ると、小麦の可食部分に含まれる濃度の約五分の一しかないことから、魚醤油中のカリウム値が200 mg前後と低かったのは当然のことといえよう。魚醤油JF-2は、塩素イオン濃度が低くリン酸イオン濃度が高いという、他の魚醤油とは異なる独特のプロファイルを示した。これは海水中より単離した好塩性細菌の、タンパク分解活性が極めて高い酵素を固定化し、一般の魚醤油製造条件に比べるとやや低塩分の環境下において、工業的規模で生産した新タイプの魚醤油であるために、無機成分組成も伝統的魚醤油とは異なってきたものと思われる。

#### 第四節 試料醤油の $\beta$ -緩衝能とエキス成分の関係

醤油類の中には遊離アミノ酸を初め、乳酸などの各種有機酸やリン酸など、溶液のpHの安定性を維持する機能を持つ成分が多く存在している。これらの化合物はいずれも環境の雰囲気に応じて、水素イオンを解離または結合する電解質であるが、味ののびやこくなど、個々の呈味成分の組み合わせだけからでは説明が困難な、味覚生理学的に興味ある諸現象の発現に寄与していると考えられる。

これらの物質が示す緩衝能は、一般には滴定曲線の形で表現されることが多いが、ここでは単位時間あたりのpH変化量の逆数をとる $\beta$ 値<sup>6.5)</sup>で求めた。この $\beta$ -緩衝能は、これまでも伝統的調味料<sup>6.6)</sup>や天然エキス<sup>4.6)</sup>、水産物<sup>6.7)</sup>など各種の食品のほか、フィッシュミール<sup>6.5)</sup>の品質評価にも適用が試みられている。 $\beta$ 値は酸と共役塩基の種類と量に依存する変数で、醤油の場合、緩衝能曲線のパターンの比較から原料配合の違いや、それに伴う製品中の成分構成比の傾向など、品質に関する一定の情報が得られるのではないかと考えられた。

そこで、前節までに明らかにした緩衝能を有する醤油中の成分の組成と、本節で調べた $\beta$ -緩衝能曲線のパターンとを詳細に比較し、各製品の特性と緩衝能曲線の関係について検討を行った。

##### 実験方法

$\beta$ -緩衝能の測定： 東亜電波製ベータタイトレータ-BETA-1を用い、塩酸でpH 2.00に調整した試料溶液を、0.5 M 水酸化カリウムでpH 12まで自動滴定し、 $\beta$ -緩衝能曲線を描かせた。電極には同社製複合電極GST 52135を用い、滴定速度は0.1 ml/minであった。試料醤油は水で20倍に希釈、有機酸やアミノ酸などの標準化合物は10-20 mM程度の適当な濃度に水で希釈し、いずれも水を対照として測定した。緩衝能曲線は、試料曲線と対照曲線（最下段の破線）で囲まれた図形を厚さの均一な紙に拡大（200%）複写後、pH2-6、6-8、8-12の3領域に分けて切り抜き、化学天秤で秤量し、それぞ

れの重さを各領域における $\beta$ -緩衝能の大きさ（無名数）とした。

## 結果および考察

1. 緩衝能曲線から見た中国産醤油の特徴： 各試料の緩衝能曲線が示したピークの大きさを酸性、中性および塩基性の3領域別に分けてTable 2-4-1に示した。また、比較の基準とした日本産濃口醤油の典型的なパターン（大手製品；J/a、中小製品；J/b）はFig. 2-4-1に、中国産醤油の $\beta$ -緩衝能曲線はFig. 2-4-2に図示した。9検体供試した中国製品を、曲線の形状から分類すると4つのグループに分けられたので、図には各群から一つずつ代表的なものを示した。

緩衝能曲線より求めたピーク面積の大きさの順にこれら9検体を整理すると、第3-8位までの6検体（C-2～C-6とC-8）はpH 3.5-3.7付近の緩やかなふくらみと、pH 9.7-9.8の明瞭なピークの他に、pH 6.9-7.1にも小さなピークを持っていた。これらの6試料に共通したパターンは、Fig. 2-4-1に示した日本産濃口醤油の平均的なパターン、J/a、J/bとよく似ていた。ピーク面積の大きさで1位（C-1）、2位（C-7）、9位（C-9）の緩衝能曲線は図から分かるように、それぞれ独特の形状を示していた。

まず、C-1では緩衝能が酸性側の全範囲で万遍なく大きかった。純品の各種アミノ酸、有機酸およびリン酸の緩衝能曲線において極大値を与えるpHをTable 2-4-2に示したが、これを参考に観察すると、C-1は、乳酸やコハク酸などの有機酸含量が極めて高いという分析結果と良く一致していた。また、C-1の遊離アミノ酸合計量は中国産醤油の平均値より60%以上も高く、塩基性側の大きなピークがpH 0.2-0.3程度中性側へシフトしていた。これはpH 9.3-9.5付近に緩衝能のピークを示すArg, Thr, Serなどのアミノ酸が、中国産試料の中で最も多かったことによるためと思われる。また、pH 6.7付近のピークがはっきりとしたふくらみを示しているという特徴もあったが、これはリン酸の他、今回は測定を行っていないが核酸関連物質が添加されている可能性も考えられる。

C-7は今回供試した中国産の中では、pH 3.5-4.0にかけての膨らみが最もはっきりしており、これは試料重量の2.4%にも及ぶ乳

Table 2-4-1. 中国、韓国、日本産醤油と魚醤油の領域別緩衝能の大きさと割合

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	CF-1	CF-2
酸性	2630	1694	1418	1759	1365	1302	1499	1446	1018	1793	1903	1569	1634	1289	1441	1181	1168	1432	963
中性	375	223	212	285	147	197	191	216	98	109	144	142	98	91	133	118	151	75	42
塩基性	3057	2205	1593	2041	1850	1540	2827	1526	1246	2239	1973	2554	2349	1745	2093	1482	1687	2102	1904
合計	6062	4122	3223	4085	3362	3039	4517	3188	2362	4141	4020	4265	4081	3125	3667	2781	3006	3609	2909
酸性(%)	43	41	44	43	41	43	33	45	43	43	47	37	40	41	39	42	39	40	33
中性(%)	6	5	7	7	4	6	4	7	4	3	4	3	2	3	4	4	5	2	1
塩基性(%)	50	53	49	50	55	51	63	48	53	54	49	60	58	56	57	53	56	58	66

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10	J-11	J-12	J-13	J-14	J-15	JF-1	JF-2	JF-3
酸性	2514	1982	2038	1956	1854	1540	1560	1958	1612	1912	1175	2016	1731	883	1184	1717	2154	1247
中性	310	209	220	280	221	137	179	219	263	232	114	287	310	95	0	146	205	209
塩基性	2840	2292	2358	2884	2879	2054	2377	2357	2549	2435	1870	2423	2603	1872	1487	3119	2572	2187
合計	5664	4483	4616	5120	4954	3731	4116	4534	4424	4579	3159	4726	4644	2850	2671	4982	4931	3643
酸性(%)	44	44	44	38	37	41	38	43	36	42	37	43	37	31	44	34	44	34
中性(%)	5	5	5	5	4	4	4	5	6	5	4	6	7	3	0	3	4	6
塩基性(%)	51	51	51	57	59	55	58	52	58	53	59	51	56	66	56	63	52	60

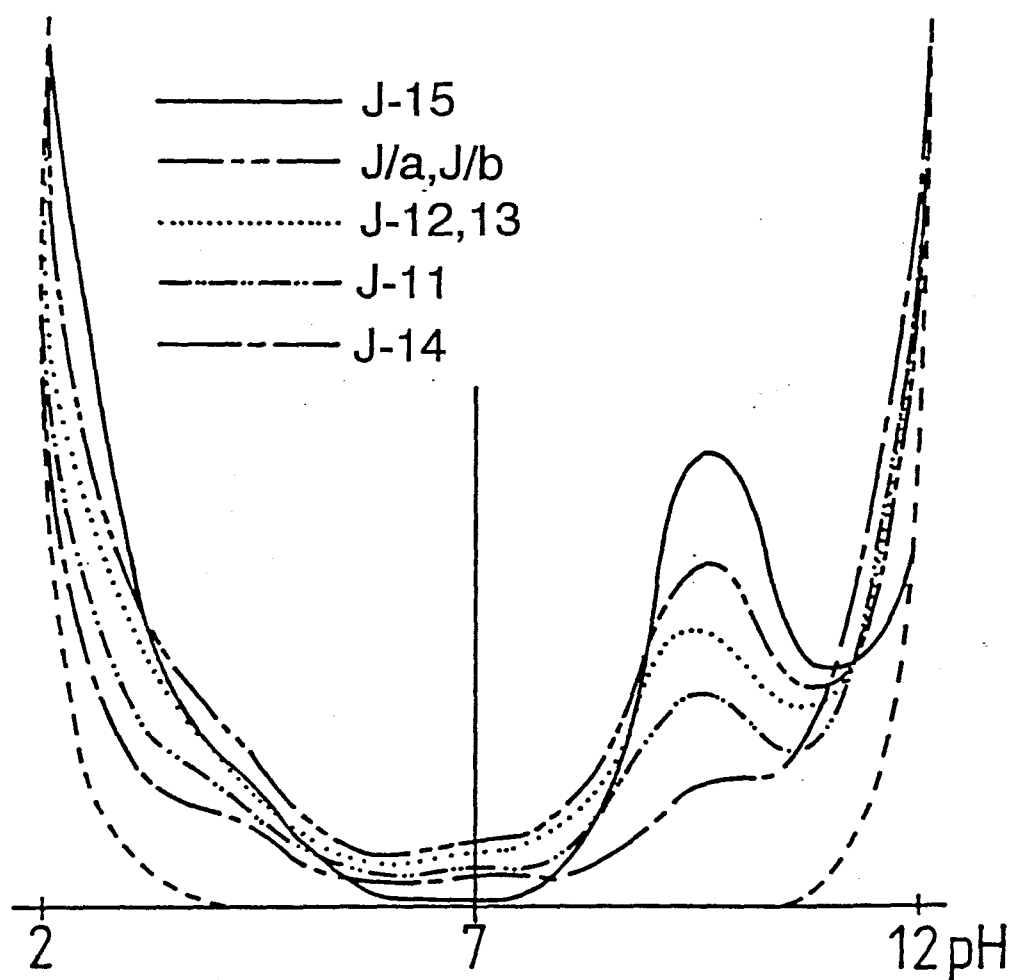


Fig. 2-4-1 日本産醤油の $\beta$ -緩衝能曲線

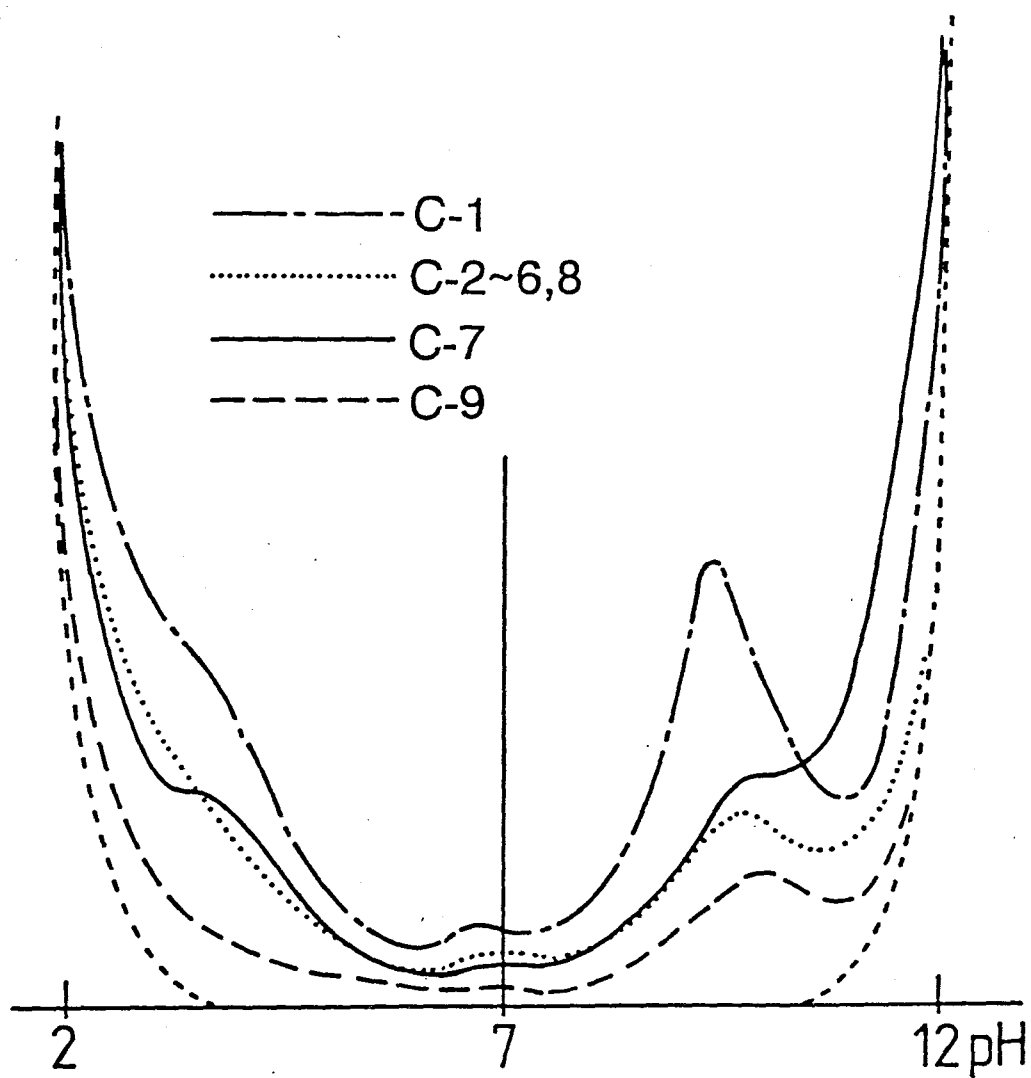


Fig. 2-4-2 中国産醤油の $\beta$ -緩衝能曲線



Table 2-4-2. アミノ酸、有機酸、無機リン酸の標準品の $\beta$ -緩衝能  
曲線が示すピークのpH

アミノ酸	有機酸		
Alanine	10.2	Acetic acid	4.7
Arginine	9.3	Citric acid	4.5
Aspartic acid	3.8	Formic acid	3.6
Carnosine	6.5	Fumaric acid	4.0
Glutamic acid	3.9	Lactic acid	4.0
Glycine	10.0	Levulinic acid	4.6
Histidine	6.1	Oxalic acid	4.2
Isoleucine	10.0	Pyroglutamic acid	3.0
Leucine	10.0	Pyruvic acid	2.5
Lysine	9.7	Succinic acid	5.0
Methionine	9.4	Tartaric acid	4.0
Phenylalanine	9.4		
Proline	11.2	無機成分	
Serine	9.5	Phosphoric acid	6.8
Taurine	9.3		
Threonine	9.3		
Valine	9.9		

酸の緩衝能の影響であると考えられた。また、他のすべての中国産醤油に共通して見られたpH10.8付近の極小値を持たず、他の試料に見られない独特の形状を示していた。これはpH10付近に極大を示すAla、Asp、Proなどのアミノ酸を多く含むプロファイルによるためと考えられた。

一方、C-9は酸性側および中性付近ではごく小さな緩衝能しか示さなかったが、これは有機酸やAsp、Gluなど側鎖にカルボキシル基を持つ酸性遊離アミノ酸が低含量であることとよく一致していた。また、塩基性領域でも極めて低い緩衝能しか示さず、これは遊離アミノ酸合計量が相当低いためであると考えられた。

2. 緩衝能曲線から見た韓国産醤油の特徴： 韓国産醤油8検体の緩衝能曲線は、1検体(K-4)を除いて互いに良く似ていたので、そのうち典型的なものとK-4をFig.2-4-3に示した。これらの試料はいずれもpH 4.0-4.2付近に明瞭なふくらみを持っていた。これは構成遊離アミノ酸のうちに占めるGluの割合が、相対的にかなり高い<sup>4,5)</sup>ことに由来しており、アミノ酸混合醤油<sup>3,6)</sup>の一つの特徴と理解することができる。塩基性側ピークの形状は日本産濃口典型的パターンとかなり類似していたが、Table 2-4-1に示したようにピーク面積のばらつきの幅が大きく、成分的には製品ごとの差が大きいことを示唆しているものと考えられた。なお、K-4がpH11.3付近で示した鋭いピークは、出現したpHは異なるがフィッシュミール<sup>6,7)</sup>の場合にも報告されている。このピークは繰り返し測定しても再現性があったので、原因物質の追究を試みたが、残念ながら解明には至らなかった。この試料は穀醤の中では、ナトリウムと塩素イオンの量が最も高かった製品で、配合割合が80%を占めるHVPの製造工程に何らかの問題があったのではないかと推定され、今後更に検討を加える必要があると考えている。

3. 緩衝能曲線から見た各種日本産醤油の特徴： 薄口(J-11)、溜り(J-12)、再仕込み(J-13)、白醤油(J-14)とHVP(J-15)の $\beta$ -緩衝能曲線を一括して、濃口(J/a、J/b)とともにFig.2-4-1に示した。今回の測定結果は、溜り醤油と再仕込み醤油の両曲線がほぼ同じで

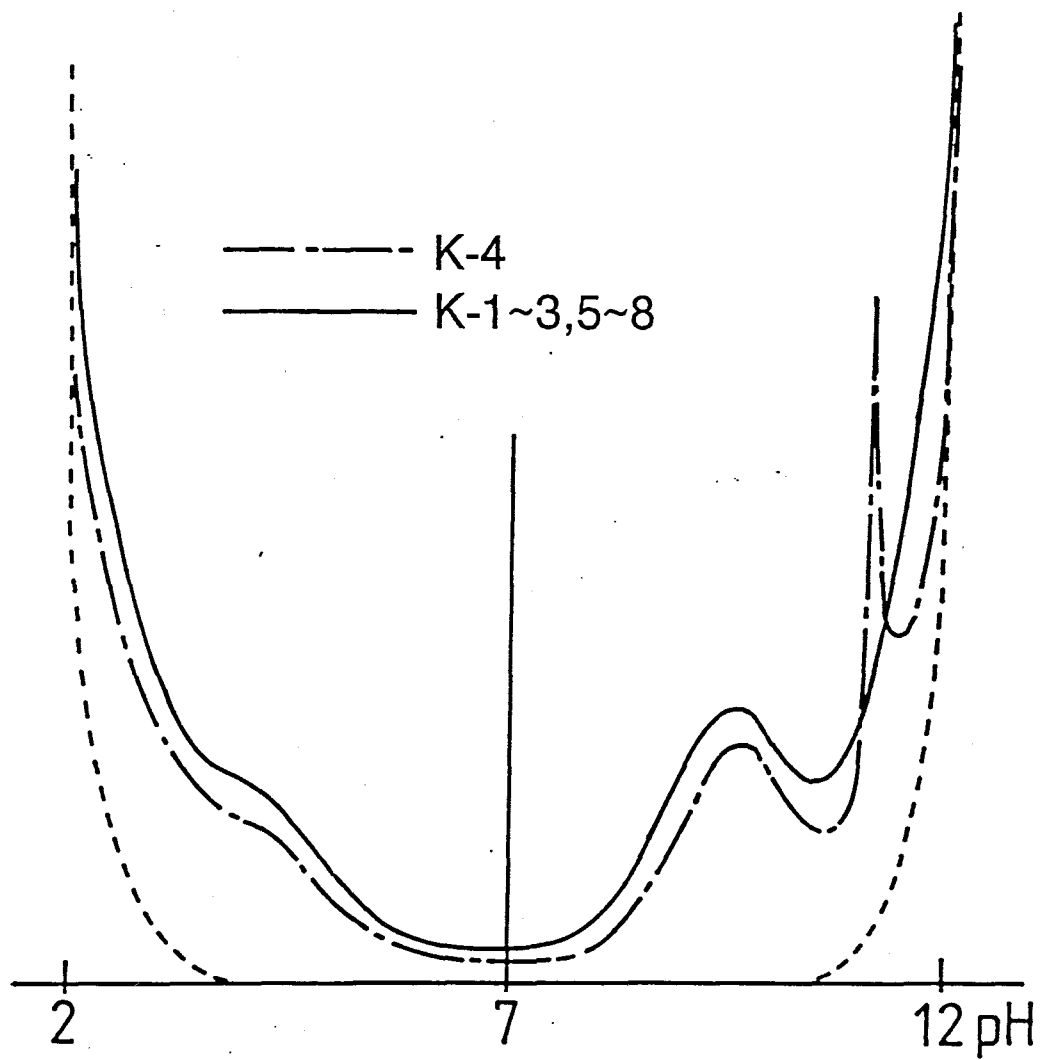


Fig. 2-4-3 韓国産醤油の $\beta$ -緩衝能曲線

あったことを別にして、その他の種類については全国醤油品評会で上位に入賞した各種の醤油の $\beta$ -緩衝能曲線を調べた田中・辻の、醤油の種類をはっきり区別でき、原料配合の違いの判別にも役立つという報告<sup>66)</sup>をほぼ支持していた。またGluの構成比が相対的に高いHVPでは、酸性領域のふくらみがやや中性側にシフトし、pH 10.8付近の極小値が一般の穀醬より0.2-0.5程度高めにシフトしているという特徴が明らかになった。このうち、特に前者は酸分解アミノ酸液を配合した混合醤油の識別に役立つのではないかと思われた。

4. 緩衝能曲線から見た魚醤油の特徴： 中日両国産の伝統的製品の $\beta$ -緩衝能曲線のうち典型的なパターンを一つずつと、工業的な方法で製造されたものの計3検体についてFig.2-4-4に示した。このうちpH 6.8付近の、小さいが割合にはっきりしたピークは中国産醤油にも見られたが、魚醤油の場合は原料との関連から、本報では測定していないイノシン酸<sup>46)</sup>などによるものと考えられた。しかし、 $\beta$ -緩衝能曲線からだけでは、穀物を主原料とする醤油と魚醤油を識別するのは困難であると思われた。

## 第五節 試料醤油の成分プロファイルと官能特性

前節までに中国、韓国および日本産醤油類と魚醤油についての詳細な成分分析の結果を述べ、それらの各地域特性や原料、あるいは製造法との関係について考察を行ってきた。その結果、同じ醤油といっても原料は勿論のこと、用いる麹菌のタイプ、さらには発酵条件に至るまで、各地域ごとに微妙に異なること、またその結果、生産されている製品も成分的には共通するものと、独自のものがあることなどが明らかになった。本節では以上の結果を踏まえ、試料醤油中の呈味成分の種類と濃度が、各製品の持つ特徴的なフレーバーの構成にどのように影響しているのかを考察した。

### 実験方法

官能評価： 古川の報告<sup>68)</sup>にあるパネルとしての検定試験に合格

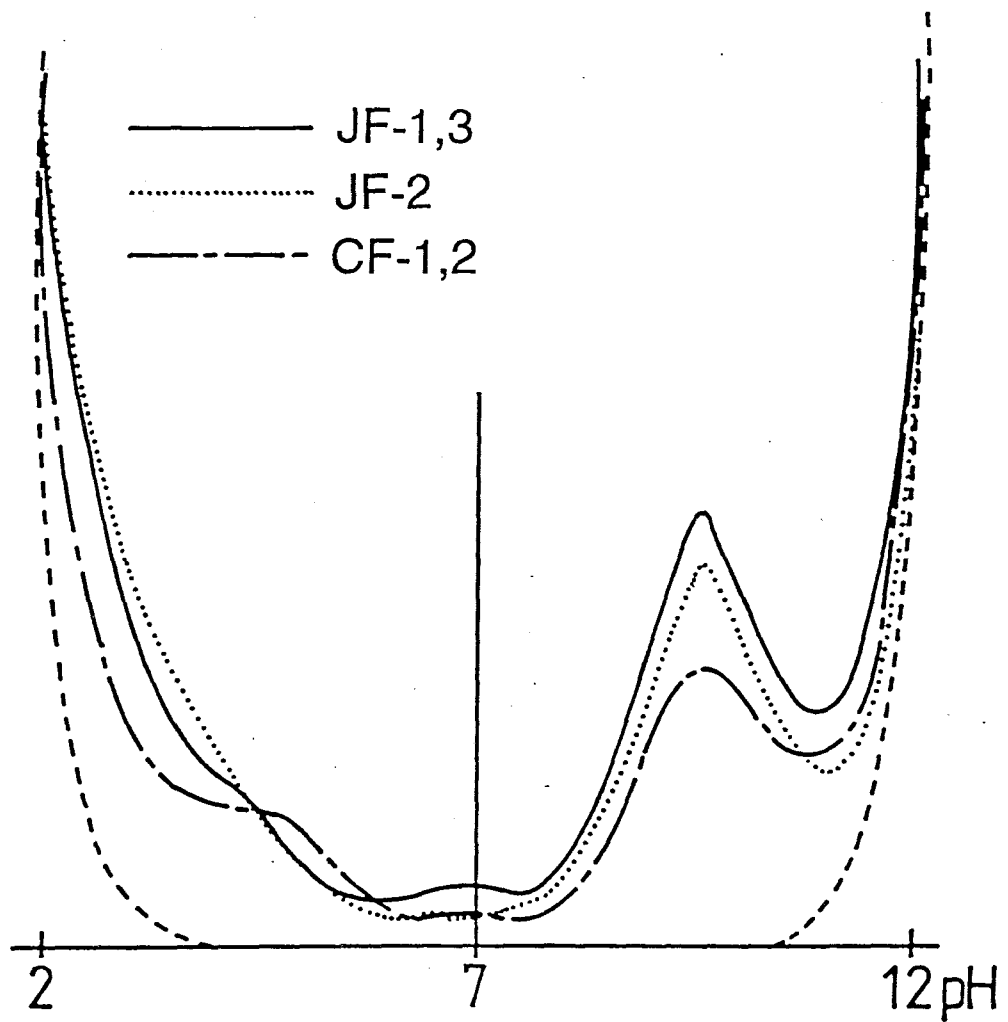


Fig. 2-4-4 中日両国産魚醤油の $\beta$ -緩衝能曲線

しており、醤油研究に従事している30-40才の研究者男女各2名で、7段階評点法および風味側描法<sup>6,9)</sup>により評価した。醤油の品評会では一般に、少量の生醤油を小型の官能試験用褐色ガラス製コップより口に直接含んで評価する。しかしこの方法では各試料ごとに一定量を供試するのが困難であることの他に、多数の検体を比較評価する場合パネルの疲労が激しい欠点がある。そこで本研究では、香料の研究に用いる無味無臭処理をした短冊型濾紙（高砂香料特製、5×150 mm）を用い、その下端より1.5 cmまでを醤油に浸漬し、パネルに提示した。評点法の場合、味については甘味、塩味などの基本五味についてその強弱を4段階〔+3, 強く感じる、+2, 感じる、+1, 僅かに感じる、0, 全く感じない〕で評価させ、匂いについてはその好ましさを7段階〔±3, とても好き（嫌い）、±2, 好き、±1, やや好き、0, どちらとも言えない〕で採点させた。また、匂いに関しては採点法だけでは表現し得ない微妙な違いがあるので、風味側描法により醤油の評価用語例<sup>70, 71)</sup>を参考に自由に記述させた。

#### 結果および考察

1. 採点法による三か国産醤油の官能評価：基本五味については各味の『強弱』に関して、また匂いについては『好ましき』に関して、7点法（-3～+3）で評価させた。これらの評点は中国産の場合は遊離アミノ酸の濃度、韓国産の場合はHVPの配合率と深い関連が認められたので、それらに基づいて2群に分けて各々の平均値を算出し、グラフ化してFig. 2-5-1に日本産（J/a, J/b）と併せて示した。

中段には比較の基準とする日本産濃口醤油のフレーバープロファイルを示したが、それによると両者は互いに良く似たパターンを持っており、大手会社産（J/a）の場合、旨味が幾分高い代わりに、塩味と甘味がやや低いという特徴が認められた。

これと比べると中国産の場合、遊離アミノ酸含量の高かった群（C/a）では塩味と旨味は日本のJ/bとほぼ同じ評価を得たが、酸味と苦味がやや強く、また匂いの点でも低い評点がついた。アミノ酸含量の低かった群（C/b）の場合、C/aと比べると塩味が更に強く、

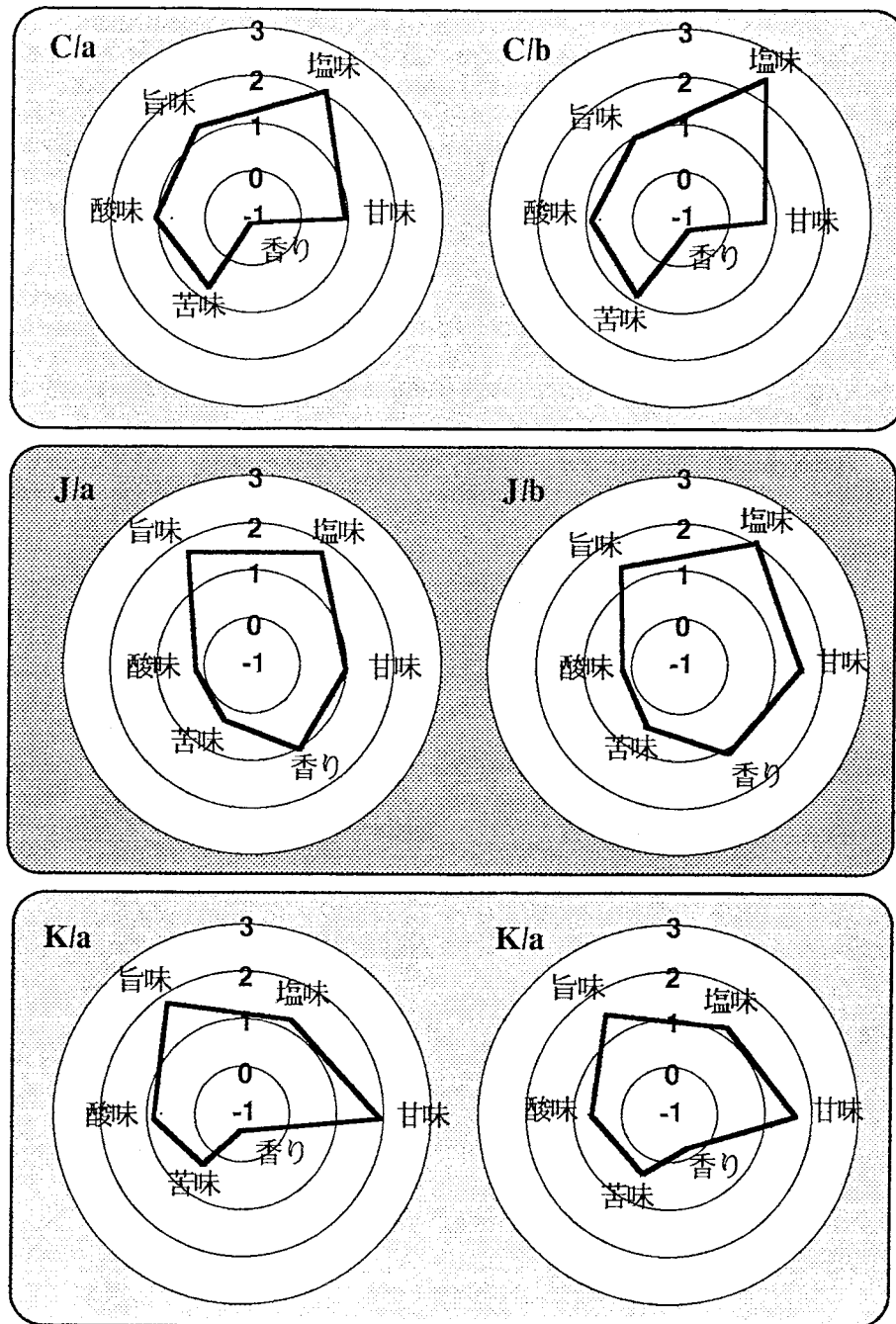


Fig. 2-5-1 三か国産醤油のフレーバープロファイル

C/a:遊離アミノ酸量が4.1-6.1g/100 gのもの(C-1~4).  
 C/b:遊離アミノ酸量が2.1-3.8g/100 gのもの(C-5~9).  
 K/a:HVP配合率が80-90 %のもの(K-1, 2, 4, 5, 6).  
 K/b:HVP配合率が30-50 %のもの(K-3, 7, 8).

旨味と甘味が弱いという傾向が見られた。

次に韓国製品の場合、HVP 配合率が80-90 % と高かった群 (K/a) では、三か国の醤油中で甘味と旨味が最も強く、塩味が一番低いという特徴が見られた。苦味に関しては日本産とほぼ同程度の評価であったが、酸味はやや強かった。一方、HVP 配合率の低かった群 (K/b) では味に関する評点はK/a とほとんど同じ評点を得たが、香りの評価は逆にやや高かった。

2. 風味側描法による三か国産醤油の匂いの評価： 基準にとった日本産濃口醤油の場合、アルコールやエステルによると思われるフルーティな匂いが強く、特に個性的な商品の多い中小会社製品では、検体ごとに異なる華やかな香りを有していた。これに対して中国製品の場合、ほとんどの製品に共通して焦げ臭が感じられたが、これは発酵温度や火入れ条件が日本のものより高めであることから、褐変反応の進行程度が著しく、それに伴って生成する香気成分もロースト臭に関連するものが増えたためと考えられる。しかし、好ましさの基準は各パネルの食嗜好によって相当に異なり、今回は日本人パネルを用いた評価であったため、採点法による評価ではこれまで経験したことのない中国産醤油の香りに対して低い評点がついたが、中国人パネルを用いた場合には、当然異なる評価が得られると予想される。

韓国産醤油では全般に廃糖蜜臭に似た甘酸っぱい匂いが感じられたが、特にK-4 ではそれが顕著であった。またK-6 など一部のものでは焦げ臭が明瞭に感じられたため、日本人パネルを用いた今回の評価では、上述の理由から香りに関して割合に低い評点がつく結果となった。

3. 緩衝能の大きさと官能特性： 中国産醤油では $\beta$ -緩衝能の大きいものほど酸味が強いというパネルの意見が多かったが、これは当然のことながら有機酸の含量とも比例関係にあった。韓国産醤油はどの検体も緩衝能の大きさがほぼ同程度でパターンもほぼ共通していたため、味や匂いとの間に一定の傾向は認められないとするパネルが多かった。日本産醤油では、緩衝能の強さと甘味の間には比例



関係があるという意見が強かったが、酸味との間では必ずしもはっきりした傾向は見られなかった。魚醤油のうちイカいしるは全検体中で最も塩分が高かったにも拘らず、魚醤油の中では甘味が一番強く、塩味はむしろ他の検体より弱く感じられた。この製品の $\beta$ -緩衝能は37検体の中でも2-3番目に大きかったことから、多量に分布する遊離アミノ酸や有機酸、リン酸などの緩衝能によって、味のまろやかさが醸し出されているのではないかと考えられた。

## 総 括

中国、韓国および日本三か国から収集した32種の醤油および魚醤油5種を化学的および官能的に評価し、各国製品に共通する食品化学的な特徴、また独自性を明らかにした。

1. 原料としては日本の場合、主に脱脂大豆と、小麦を、中国の場合脱脂大豆・小麦粉・麴を用いて醸造しているが、韓国の場合本醸造品は1検体だけで、アミノ酸液を配合した混合醤油が多かった。

2. 遊離アミノ酸組成については、原料や産地と拘りなく、大部分の試料でグルタミン酸が最も高い割合で分布していた。

3. 中国産醤油では短期高温醸造を行っているため、褐変反応の進行程度が著しく、それに伴って生成する香気もロースト臭が目立つ製品が多かった。

4. 韓国産醤油では、グルタミン酸含量が中日両国製品に比べると極めて高く、全般に甘味の強い傾向が顕著であった。また、HVPを配合しているためレブリン酸が共通して見いだされた。

5. 日本産濃口醤油では、アルコールやエステルによると思われるフルーティな匂いが強かった。

6. 魚醤油では同じイワシを原料としても、最新の工業的製品と伝統的な製品とでは、アミノ酸組成に相当の違いのあることを認めた。

### 第三章 中国・韓国および日本産食酢の特性

日本海を取り巻く中国、韓国および日本の各地に伝わる伝統的食品の中には、原料の配合や製造方法などで、かなりの共通点を見出すことができる。前章では、これらの諸国の伝統的調味料の一つである醤油について、食品化学的立場からその共通性と独自性を明らかにした。

醤油と並んで古くから、広く使われている調味料としては、食酢<sup>72)</sup>がある。この地域での酢に関する最古の記述としては、紀元前3世紀の中国で酢の製造を監督する役人のいたとの記録が、周時代の官制に残っている。酢が現在の形に近い調味料として完成されたのは17世紀の頃で、今日製造されている中国の伝統的な食酢のなかには、当時の製造法をほぼ原形のまま留めているものがいくつかある。日本への伝来は醤油よりも古く、酒とほぼ同時期の5-6世紀頃とされている。以後醤油が一般に普及する18世紀頃までは、塩と酢が日本の庶民の代表的な調味料であった。

本章では中国・韓国および日本の三か国から合計22種の食酢を収集し、一般成分の他に、製品の特性に深い関連を持つ有機酸や遊離アミノ酸などの詳細な分析を行った。また、それらの緩衝能および官能評価の結果も合わせて、各国の製品の食品化学的特徴の比較検討を行った。

#### 第一節 試料食酢の一般的性状

##### 実験方法

1. 試料: 供試した試料の産地、原料、pHおよび比重をTable 3-1-1に示した。中国産9種のうちC-1～5までの5種類はいずれも伝統的製法で、残りの4種は近代的な一般の工程を経て製造された製品である。韓国製品は4種のみを入手したが、いずれも糖化工

Table 3-1-1. 供試した中国、韓国および日本産食酢試料

No.	原産国	産地	原料*1	pH	比重	塩分 (%)	水分 (%)	全窒素 (%)	灰分 (%)
C-1	中国	山西(太原)	abc	3.74	1.14	4.65	67.7	1.32	6.4
C-2	中国	江蘇(南通)	de	3.61	1.06	3.33	85.3	0.59	3.1
C-3	中国	江蘇(鎮江)	f	3.52	1.06	1.76	81.0	0.62	3.0
C-4	中国	河北(天津)	adg	3.43	1.05	3.19	87.2	0.24	3.0
C-5	中国	江蘇(鎮江)	df	3.45	1.04	3.45	86.5	0.40	3.6
C-6	中国	福建(福州)	f	2.98	1.01	1.01	93.0	0.06	0.5
C-7	中国	黒龍江(哈爾濱)	dh	2.97	1.01	1.01	93.2	0.06	1.0
C-8	中国	遼寧(大連)	di	2.41	1.02	1.69	86.3	0.02	1.5
C-9	中国	黒龍江(哈爾濱)	d	2.46	1.00	0.01	90.5	+	0.1
K-1	韓国	京畿道安陽	ijk	2.64	1.01	0.03	93.1	0.01	0.1
K-2	韓国	慶尚南道南海郡	ijk	2.58	1.01	0.02	91.5	0.01	0.1
K-3	韓国	慶尚南道陽山郡	ij	2.79	1.02	0.01	90.8	+	0.1
K-4	韓国	慶尚南道陽山郡	ijk	2.39	1.01	0.20	91.8	+	0.1
J-1	日本	愛知	m	3.33	1.01	0.06	91.3	0.34	0.2
J-2	日本	鹿児島	d	3.39	1.01	0.21	92.6	0.21	0.2
J-3	日本	愛知	din	3.22	1.01	0.10	91.2	0.13	0.3
J-4	日本	愛知	d	3.05	1.03	0.03	86.6	0.04	0.2
J-5	日本	愛知	di	2.91	1.03	0.02	86.7	0.06	0.1
J-6	日本	愛知	dimn	2.64	1.01	0.01	93.2	0.03	+
J-7	日本	京都	dm	2.51	1.02	0.53	90.7	0.01	+
J-8	日本	愛知	il	2.74	1.01	0.02	92.2	0.04	0.1
J-9	日本	愛知	il	2.73	1.01	0.01	93.0	+	+

\*1原料を示す略号は次のとおり: a,高粱; b,大麦; c,豌豆; d,米; e,麦麴; f,糯米; g,粟; h,玉蜀黍;

i,アルコール; j,麦芽エキス; k,ブドウ糖; l,果汁; m,酒粕; n,小麦.

程を必要としない原料のみから製造されている共通点を持っていた。日本製品のうち2種は伝統的製品で、5種が一般製品、残る2種は韓国製品と同様に糖化工程を含まない果汁酢である。

2. pH、比重、塩分、一般成分の測定：いずれも前章の第一節に示したのと同じ方法を用いた。

なお、分析対象とした22検体の食酢について、いずれも各試料ごとに個別の分析データを示したが、三か国間の特徴を比較検討するに当たっては、日本産の9検体のうち、互いに良く似た成分組成を示した一般製品の穀物酢5種<sup>72)</sup>と果汁酢2種はそれぞれ平均値(J/a、J/bと略記)を求め、合計4つのデータに集約して各節の議論を行った。

### 結果および考察

1. pH：中国、韓国および日本産食酢のpHは試料原料、比重、塩分および一般成分の分析結果などとともに、第一節のTable 3-1-1に示した。pHを平均値で見ると、中国の伝統的製品の場合3.55で一番高く、日本の製品が3.36でこれに続いた。一般製品の場合、中国産は2.71で、日本(2.87)と韓国(2.60)の中間の値を示した。各国製品におけるpHの分布幅をFig. 3-1-1に図示したが、原料と製法がほとんど同じ韓国の場合かなり狭い領域に収束していたが、中国および日本製品の場合、同じ酢と言ってもpHが1以上違うものもあり、伝統的製品と一般的製品とでは酸味調味料としての使用目的や方法も相当に異なる<sup>73)</sup>ことを示唆している。

2. 比重：中国の伝統的製品が1.04-1.14(平均1.07)と高かった他は、いずれも1.02前後で大差なかった。これは食酢の構成成分の約90%を占める水を別にすると、残りの大部分が揮発性の酢酸からなるためと考えられる。

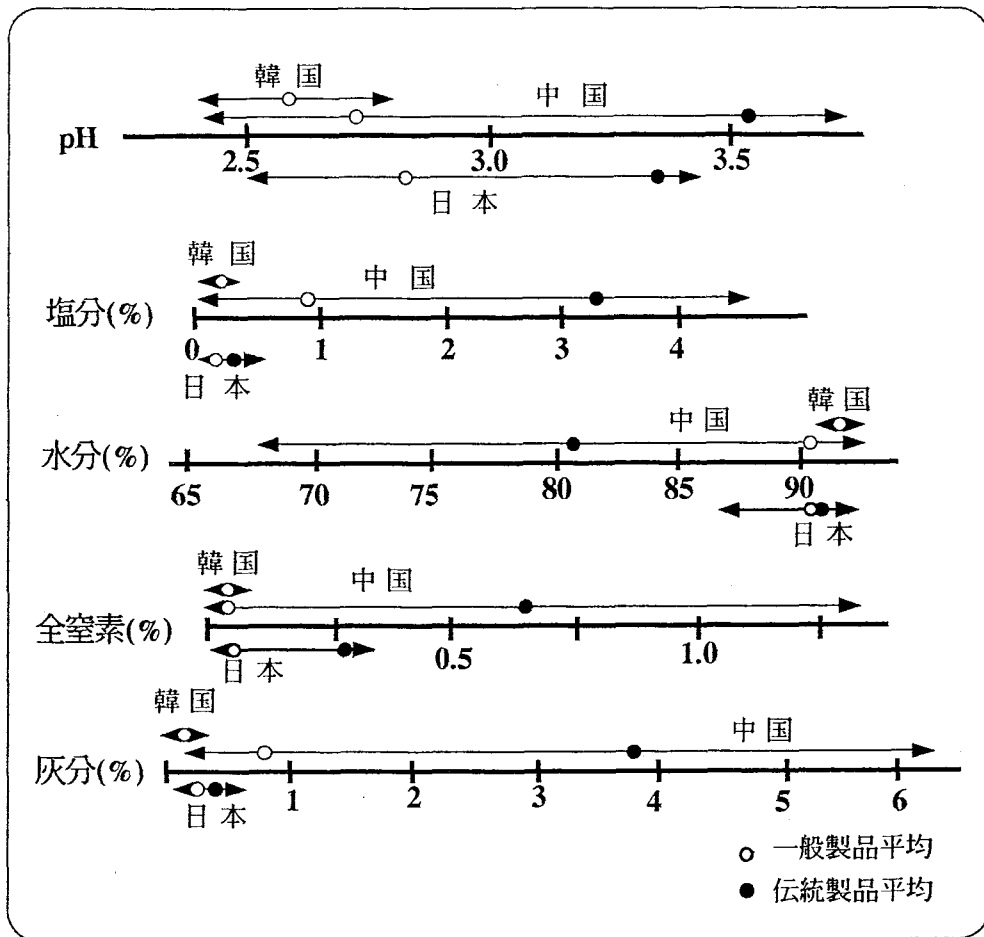


Fig. 3-1-1 三か国産食酢の一般成分

3. 塩分： Table 3-1-1 に示した通り、中国産食酢では後述の理由から合成酢と推定されたC-9 を別にすると、8 検体の平均値は1.8 %で、なかでも伝統的製品のうち2 検体が3.2-4.7 %という高い値を示した。これは第一章に記したように、中国の伝統的食酢製造法には固体発酵法と液体発酵法の二通りがあり、前者の場合発酵工程を終了させる目的で食塩の添加が行われているためである。特に近年は伝統的製品でも、発酵期間短縮のために発酵温度を幾分高めに設定しており、この時起こりがちな過酸化（酢酸発酵菌が生産物である酢酸を、自らの増殖エネルギー源として消費する現象）を防ぐために食塩を添加<sup>74)</sup> している。一方、韓国産と日本産の食酢の平均値はいずれも0.1 % 以下で大差なく、減塩志向の著しい今日にあつては、食酢も単に酸味を与える目的だけではなく、『合わせ酢』の様に他の幾つかの調味料と組み合わせることにより、食生活における低塩化を促進する有効な手段となり得る<sup>75)</sup> と考えられた。

4. 水分： 産地および製造法別の平均値で見ると、中国の伝統的製品の場合82 %とかなり低かったが、その他の食酢では大半が90-92 % であった。C-1 は67.7%と極めて低い値を示したが、この製品は伝統的製品中でも特に長い期間かけて製造されているもので、屋外で蓋をした甕の中で1 年以上かけて作られている。この間、夏期は複雑な生化学反応が徐々に進むだけでなく、水分が少しずつ蒸発し、また厳冬期には凍結した氷を取り除くことにより成分が濃縮され、暗褐色をした独特の濃厚なフレーバーを持つようになる。近代的な製品とは色、味、匂い共に全く異なる製品である。

5. 全窒素： 窒素量はTable 3-1-1 に示した通り、C-1 が1.3g (100 g中、以下同様) で供試した全検体中で最も高く、C-2 ～5 が0.4 g 前後、J-1、2が0.3 g でこれらに次いでいた。これに対して一般製品の多くは全窒素が0.05 g未満と低く、呈味に深い関連を持

つ成分のうち、特にアミノ酸などの含窒素成分が少ないことを示唆していた。原料としてタンパク源を含まないものを使用している韓国産食酢や日本産果汁酢では、この傾向が特に顕著であった。

6. 灰分： 分析結果は全窒素と同じ表に一括して示したが、灰分は原料の精製度による影響が高く、特に米酢の場合は原料米の精白度に依存する<sup>76, 77)</sup>ので、精白米よりも玄米酢で高くなることが知られている。中国の伝統的製品の灰分はすべて3%以上と、日本製品に比べて10倍程度高い値を示したが、これは原料の高梁、大麦、豌豆をいずれも生のまま、殻ごと破碎して用いる<sup>78-80)</sup>ためと考えられる。韓国産食酢および日本産果汁酢はいずれも原料に穀類を使用していないため、灰分量は0.1%以下の低い値を示した。

## 第二節 有機酸

食酢を酸味調味料としてみた場合には、十分な酸味を生じるためには、その中に含まれる酸の種類が重要である。酸味に対する人の味覚を調べた栗原ら<sup>81)</sup>によると、同じpHを示す溶液でも酢酸溶液が最も酸っぱく感じられ、ギ酸、乳酸、シュウ酸、塩酸の順に弱くなることは、味蕾細胞に対する吸着度の違いによるものと思われるが、興味深い現象である。食酢の味と香りにとって、最も大切な成分が有機酸であることは議論の余地がないが、揮発性の酢酸の多寡だけでは各食酢に特有のフレーバーを説明することは困難である。乳酸やコハク酸などの不揮発性有機酸は、香りに直接寄与することはないが、食酢を調味料としてみた場合、呈味への影響はかなり大きい<sup>82)</sup>と考えられる。本節ではこれら有機酸の組成から、各国の食酢の食品化学的特徴を明らかにしようと試みた。

## 実験方法

有機酸の測定：前章第三節に示した方法と同様に行った。ただ希釈率は 25-50 倍であった。

## 結果および考察

1. 有機酸組成から見た中国酢の特徴：中国および韓国産食酢の有機酸分析結果を、日本産食酢の平均値と共に Table 3-2-1 に示した。総有機酸量で見ると中国産の場合、C-1 ~ 5 の伝統的製品では 6.0 - 15.2 g、平均 7.6 g (100 g 中、以下同様)、C-6 ~ 9 の一般製品では 5.7-9.5 g、平均 7.5 g と両者の間に意味のある差は認められなかった。各試料に含まれる個々の有機酸の組成を見ると、当然のことながら、供試したすべての検体で酢酸が最も多かったが、それが有機酸合計量に占める割合は伝統製品が 51-60 % (平均 57%) であったのに対して、一般製品では 92-99.6 % (同 97%) と対照的な構成比を示していた。酢酸に次いで多かった有機酸は、いずれの検体でも乳酸、コハク酸、ピログルタミン酸の 3 種で、順位もほぼ共通していた。これらのうち乳酸の含有量は伝統的製品で 3.0-5.0 g (平均 2.7 g) と非常に高く、C-6 ~ 9 (平均 0.06 g) の 40 倍にも達していた。コハク酸およびピログルタミン酸も銘柄ごとに差はあるものの、伝統的製品の方が一般製品より数十倍高い値を示した。食酢に含有される有機酸類は、原料中のデンプン源が糖化されて生じた各種の糖から酢酸発酵菌と共存する種々の菌類の酸化作用によって、生成する<sup>72)</sup>ので、構成糖の種類が単純な場合、生じる有機酸も酢酸を中心とする限られたものになると思われた。

なお、ギ酸は酢酸と共に揮発性酸の一つであるが、半数以上の検体から検出され、韓国、日本製品よりかなり高い値を示した。多い検体では試料重量の 0.2% 以上に及んだが、酢酸量と比べれば相対的には僅かなせいか、ギ酸に特有の刺激臭は全く感じられなかった。



Table 3-2-1. 中国、韓国および日本産食酢の有機酸 (mg/100g)

Acid	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	J-1	J-2	J/a*	J/b*
Oxalic	5	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3	2	1	0
Citric	0	0	0	0	0	0	201	24	0	53	42	47	146	118	0	33	16
Tartaric	222	0	0	0	0	0	0	37	0	73	8	19	0	64	0	119	76
Pyruvic	0	0	67	80	0	0	0	4	0	10	2	0	0	0	12	4	0
Succinic	1181	193	437	0	330	0	99	36	0	63	15	28	0	2017	140	102	33
Lactic	4989	2084	1607	2950	1757	96	88	47	0	82	0	0	0	561	717	26	4
Formic	296	258	0	0	104	0	54	24	42	0	0	3	0	10	47	6	0
Fumaric	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetic	8071	4101	4384	3318	3381	6409	5202	7956	9458	5799	7307	5150	6458	4199	4654	4467	5080
Levulinic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyroglutamic	407	213	264	118	223	27	24	10	0	21	0	1	0	107	125	14	2
Total	15171	6849	6759	6466	5795	6532	5671	8138	9500	6101	7374	5248	6604	7079	5697	4772	5209

\* J/a, J-3~J-7の平均値; J/b, J-8とJ-9の平均値.

2. 有機酸組成から見た韓国産食酢の特徴： 有機酸の合計量で見ると、5.2-7.3 g(平均6.3 g)で中国の一般製品の平均値より15 %程度低い、日本の一般製品よりは30 %余り高い値を示した。個々の有機酸について見ると、4検体のいずれも酢酸が合計値の95-99%を占めている比較的単純な構成で、中国あるいは日本産の一般製品よりも、むしろ日本産果汁酢の有機酸組成に良く似ていた。中国製品(合成酢と思われたC-9を除く)と日本産のすべての食酢に分布していた乳酸は、韓国産食酢の場合1検体からしか測定されなかった。酢酸について多かったものはクエン酸、コハク酸、酒石酸であるが、いずれも総有機酸量の1%前後と微量であった。韓国産の酢は製造工程で澱粉原料を用いず、果汁や麦芽エキス、ブドウ糖などの糖源を直接アルコール発酵させているので、有機酸プロファイルは穀類を主原料とするJ/aよりは、ブドウおよびリンゴ果汁を発酵させて作ったJ/bに良く似ていた。

3. 有機酸組成から見た日本産食酢の特徴： 伝統的製品の有機酸総量を見ると5.7-7 gで、中国産伝統的食酢とおおむね同程度であった。そのうちに占める酢酸含有率は、酒粕酢J-1の場合には有機酸合計量の59 %と、中国の伝統的製品に近い構成比率であったが、玄米酢J-2では82 %と日本産の一般製品と中国産伝統製品のほぼ中間的値であった。酢酸以外の有機酸としては、J-1の場合コハク酸が28 %余りで最も多く、乳酸が約8 %でこれに次いだ。特にコハク酸の含量は約2 gと全22検体中で一番高く、日本特有の食酢である酒粕酢の味の特徴と深く関わっているものと考えられた。ただ乳酸やコハク酸などはいずれも、酢酸発酵菌の活動を促進する作用を有している物質であることから、熟成した酒粕エキスを添加することも業界では常識化<sup>83), 84)</sup>しており、本検体中から多量検出されたコハク酸が菌の発酵に伴って生じたものか、エキスとして添加されたものであるかについては不明である。玄米酢J-2の有機酸組成は乳酸が合計量の約13 %と多いことを別にすれば、穀物を原料とし

た日本産一般製品とかなり良く似ており、両者の味の違いには乳酸の存在が関わっている可能性が考えられた。穀物を原料とした日本産の一般食酢の個別の有機酸組成はTable 3-2-2 に示した通りであるが、一部の検体で酒石酸濃度の高いものが見出された他は、互いに類似したパターンであった。果汁を主原料としたJ-8、9 は麦芽エキスやブドウ糖、アルコールを原料として酢酸発酵させた韓国産食酢とおおむね良く似ていた。

### 第三節 遊離アミノ酸と無機成分

遊離アミノ酸は強い呈味力を持つので、いずれの食品においても特徴的なフレーバーの構成に重要な役割を果たしている。食酢においてもそれ<sup>85, 86)</sup>は例外でなく、特にアミノ酸量の多い伝統的製品においては顕著である。無機成分は以前、単に食品に塩味を与える成分としか考えられていなかったが、最近になって甘味や旨味をも増強する場合があること、またヒトの味蕾において物質を受容する際には塩素イオンが極めて重要な役割を演じていることなどが、動物を用いる味覚生理学的実験<sup>67)</sup>でも次第に明らかになってきつつある。本節ではこれらの点を踏まえ、食酢中の遊離アミノ酸と無機成分を詳細に測定することを通して、それぞれが各国産食酢の特徴の形成に果たしている役割を明らかにしようとした。

実験方法：

1. 遊離アミノ酸：遊離アミノ酸の測定は前章第二節に示した方法と同様に行ったが、希釈率は 2.5-10 倍であった。
2. 無機成分の測定：前章第三節に示したようにイオンクロマトで分析を行ったが、希釈率は 25-50倍であった。

結果および考察

Table 3-2-2. 日本産食酢の有機酸 (mg/100 g)

Acid	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9
Oxalic	3	2	3	1	0	1	0	0	0
Citric	118	0	84	30	17	19	17	16	15
Tartaric	64	0	52	119	0	346	25	27	124
Pyruvic	0	12	0	18	0	0	4	0	0
Succinic	2017	140	238	162	62	38	11	35	31
Lactic	561	717	76	0	0	22	34	7	0
Formic	10	47	19	10	0	0	0	0	0
Fumaric	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetic	4199	4654	4565	4201	4415	4094	5058	4777	5382
Levulinic	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyroglutamic	107	125	41	8	5	9	5	0	3
Total	7079	5697	5078	4549	4499	4529	5154	4862	5555

1. 遊離アミノ酸組成から見た中国産食酢の特徴： 中国および韓国産食酢の遊離アミノ酸分析結果を、日本産食酢の平均値と共に Table 3-3-1 に示した。また全検体における遊離アミノ酸の分布状況を比較する目的で、積算棒グラフを作成し Fig. 3-3-1 に示した。中国製品の遊離アミノ酸を合計値で見ると、伝統的製品は0.7-2.5 g、一般製品は0.2 g 未満とはっきりした差が認められた。個々のアミノ酸のうち主要なものを見ると、伝統的製品でも一般製品でも Glu と Ala が共通して多く、この両者を合わせると総遊離アミノ酸量の21-36 %を占めていた。これに次ぐものとしては Val と Lys の多いグループ (C-1, 3, 4, 6, 7; 計21-29%) と Leu と Arg の多いグループ (C-2, 5, 8; 計9-19%) の2群に分類することができた。低濃度アミノ酸のうち特異なものに注目すると、C-2, 4, 6 の3検体では $\gamma$ -アミノ酪酸 ( $\gamma$ -ABA) の含有量が5-9 % と多く、他の中国産試料とは明らかに異なる傾向を示していた。なお、C-9 は表示によれば、米を原料として醸造した製品となっているが、実際に遊離アミノ酸を分析してみると二三のアミノ酸だけが、それも痕跡程度しか検出されず、前述の有機酸のプロファイルも Table 3-2-1 に示したようにほぼ酢酸のみという単純なものであったことから、実際には合成酢ではないかと推測された。以上の結果から同じ食酢といっても、著量分布する Glu と Ala は共通しているものの、これ以外の主要遊離アミノ酸組成により大きく2群に分けられること、また製造方法および産地によっても品質が相当に違うことが明らかになった。

2. 遊離アミノ酸組成から見た韓国産食酢の特徴： 韓国産食酢は Table 3-1-1 に示したように麦芽エキス、ブドウ糖および果汁などのようなアルコール発酵のための糖源のみを原料として製造<sup>87)</sup>されている。これらはタンパク源が皆無であり、麦芽エキスなどに若干含まれるであろうアミノ酸も、酢酸発酵の過程で大部分が消費されてしまうため、製品中のアミノ酸含有量は当然のことながら低く、多いものでも合計14mgであった。検出されたアミノ酸の種類も

Table 3-3-1. 中国、韓国および日本産食酢の遊離アミノ酸(mg/100g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	J-1	J-2	J/a* <sup>1</sup>	J/b* <sup>1</sup>
Taurine	18	2	3	2	1	1	0	0	0	1	0	0	0	18	5	2	0
Aspartic acid	81	8	60	10	1	2	12	1	0	0	0	0	0	129	19	3	1
Hydroxyproline	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Threonine	64	47	37	21	28	8	6	2	0	0	0	0	0	47	28	2	0
Serine	93	79	60	27	46	11	9	2	0	0	0	0	0	76	24	3	0
Asparagine	42	56	39	11	45	2	1	2	0	0	1	1	0	1	4	5	11
Glutamic acid	250	106	95	188	58	4	22	18	0	0	0	0	0	137	15	11	1
Sarcosine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α-AAA* <sup>2</sup>	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
Proline	146	59	48	30	27	5	10	1	0	0	0	0	0	46	23	3	0
Glycine	76	57	38	25	33	11	5	1	0	0	0	0	0	62	31	4	0
Alanine	384	271	143	86	163	36	12	3	0	0	0	0	0	208	95	9	1
Citrulline	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α-ABA* <sup>2</sup>	5	1	2	4	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Valine	249	90	118	71	57	26	16	3	0	1	0	0	0	121	45	13	1
Methionine	71	21	25	10	13	4	0	1	0	0	0	0	0	52	2	3	0
Cystine	9	2	0	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Isoleucine	68	62	28	20	36	7	6	2	0	0	0	0	0	37	33	3	0
Leucine	169	131	58	33	73	13	8	4	0	0	0	0	0	61	42	6	0
Tyrosine	28	9	26	29	15	7	23	2	2	1	0	0	0	26	14	6	0
Phenylalanine	16	38	7	0	14	3	0	2	1	0	0	0	0	10	10	3	0
β-Alanine	2	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0
β-AIBA* <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
γ-ABA* <sup>2</sup>	46	70	8	40	12	17	3	0	0	0	0	0	0	0	32	1	0
Histidine	43	0	27	3	1	1	3	2	0	1	0	0	0	24	5	4	0
3Me-Histidine* <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	0	0	0
1Me-Histidine* <sup>2</sup>	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Carnosine	3	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Anserine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hydroxylysine	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Ornithine	69	8	27	20	11	5	2	0	0	0	0	0	0	6	14	3	0
Ethanol amine	35	16	14	9	9	2	2	0	0	0	2	1	0	8	10	1	0
Lysine	484	28	198	84	29	21	31	2	1	5	0	1	0	192	20	17	3
Arginine	96	92	67	15	69	1	6	6	0	2	0	0	0	58	3	13	1
Total	2549	1257	1132	747	744	190	183	57	3	14	7	5	4	1343	479	118	22

\*<sup>1</sup> J/a, J-3~J-7の平均値, J/b, J-8とJ-9の平均値\*<sup>2</sup> α-AAA, α-アミノアジピン酸, α-ABA, アミノ酪酸, β-AIBA, β-アミノイソ酪酸, γ-ABA, γ-アミノ酪酸, 1-MeHistidine, 1-メチルヒスチジン, 3Me-Histidine, 3-メチルヒスチジン.

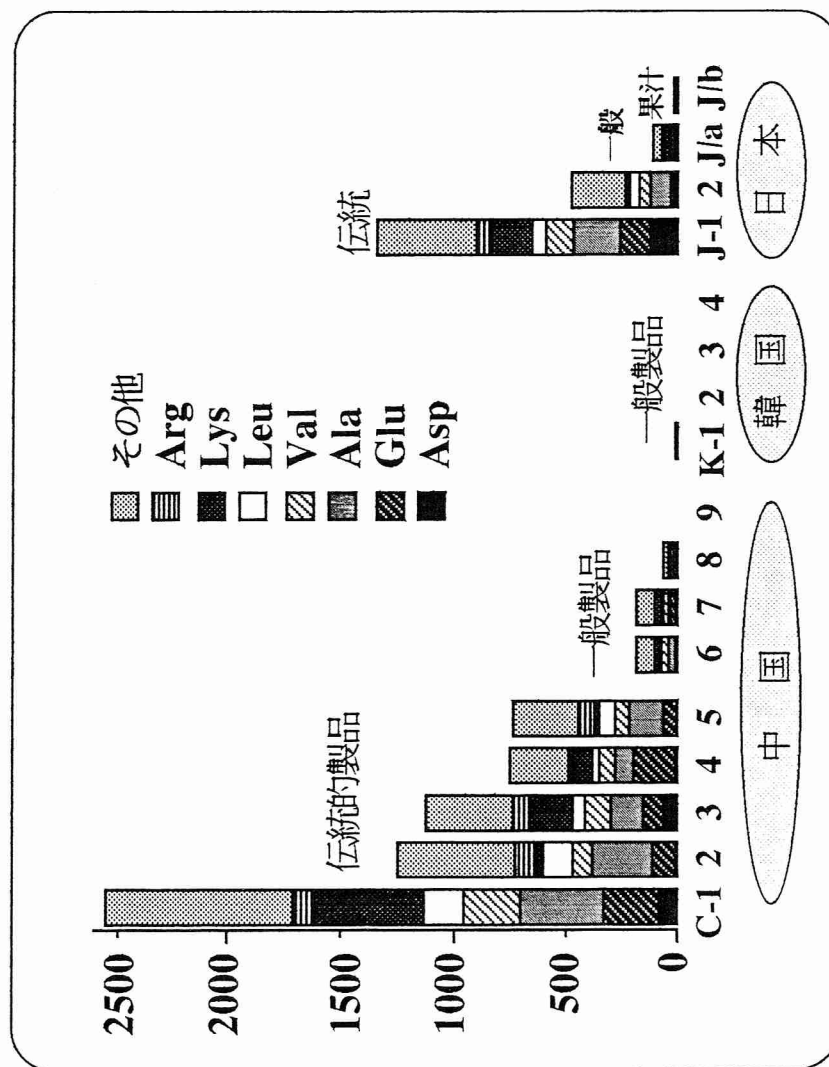


Fig. 3-3-1 三か国産食酢の主要 遊離アミノ酸 (mg/100 g)

各製品によりまちまちであり、また、この程度のアミノ酸濃度では、各製品に特有の味の構成に寄与するとは考えられなかった。

3. 遊離アミノ酸組成から見た日本産食酢の特徴： 個々の製品の遊離アミノ酸組成はTable 3-3-2 に示したが、比較のため穀物を原料とする一般製品と果汁酢については、それぞれ平均値を求め、中国・韓国産とともにTable 3-3-1 に示した。まず、遊離アミノ酸の合計量で見ると、伝統的製品は0.5-1.3 g と比較的多かったが、一般製品では平均値で0.1 g に満たない低いものが大部分を占めていた。また果汁酢では、韓国製品とほぼ同じ低いレベルであった。個々のアミノ酸組成について検討すると、酒粕を主原料とするJ-1 はAla、Lys、Glu、Asp の4種だけで666 mgに達し、合計量の50% を占めたが、なかでもAsp の129 mg(10 %)は全検体中で最も高い値で、今回供試した酒粕酢の特徴といえる。しかし実際には、酢酸発酵の過程で原料由来のアミノ酸の40-60 % が菌の活動のために消費され、特にGlu、Asp、Pro、Ala などの減少が著しい<sup>83)</sup> という報告がある。このため、熟成した酒粕エキスを加えて味の調整をすることがあるが、この場合Asp、Lys 量の増加すること<sup>83, 88)</sup> が知られており、今回供試した製品の特徴もそれに由来すると思われた。玄米を主原料にしたJ-2 では、アミノ酸合計量がJ-1 の約1/3 しかなく、最も多いアミノ酸はAla で共通していたが、これに次ぐものはVal、Leu、Ile、 $\gamma$ -ABA と全く異なっていた。一般製品のJ/a では、合計量は伝統的製品の数分の一以下と低く、アミノ酸プロファイルも中国産の一般製品の場合と良く似ていた。これは今日の両国で用いられている食酢の製法に、かなり共通する部分があることを示唆しているのではないかと考えられた。果汁酢のJ/b の場合、韓国製品と同様にアミノ酸はごく僅かであり、味の特徴形成にそれほど役立っているとは考えにくく、むしろ果汁酢の場合さっぱりとした酸味と、果汁由来の揮発成分によるさわやかな香りにより、消費者が選択している<sup>74, 82)</sup> と考えた方が良いであろう。



Table 3-3-2. 日本産食酢の遊離アミノ酸(mg/100 g)

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9
Taurine	18	5	1	4	2	1	0	0	0
Aspartic acid	129	19	15	0	0	2	0	2	0
Hydroxyproline	0	0	0	1	0	0	1	0	0
Threonine	47	28	6	1	1	1	1	0	0
Serine	76	24	9	2	2	1	1	0	0
Asparagine	1	4	13	6	4	2	2	22	0
Glutamic acid	137	15	37	7	4	1	7	1	1
Sarcosine	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -AAA	0	2	0	0	0	2	0	0	0
Proline	46	23	8	2	1	1	1	0	1
Glycine	62	31	16	2	1	1	1	0	0
Alanine	208	95	34	4	2	1	3	1	1
Citrulline	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -ABA	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Valine	121	45	53	4	3	2	2	0	1
Methionine	52	2	11	2	2	1	0	0	0
Cystine	0	1	3	1	0	0	0	0	0
Isoleucine	37	33	12	1	1	1	1	0	0
Leucine	61	42	20	4	4	3	1	0	0
Tyrosine	26	14	14	1	5	7	4	0	0
Phenylalanine	10	10	5	2	2	3	1	0	0
$\beta$ -Alanine	2	1	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -AIBA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\gamma$ -ABA	0	32	2	0	0	0	0	0	0
Histidine	24	5	14	3	2	0	1	0	0
3Me-Histidine	22	0	0	0	0	0	0	0	0
1Me-Histidine	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Carnosine	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Anserine	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Hydroxylysine	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Ornithine	6	14	11	3	0	0	1	0	0
Ethanol amine	8	10	2	1	1	0	0	0	1
Lysine	192	20	26	33	22	4	2	2	5
Arginine	58	3	31	14	11	6	2	1	1
Total	1343	479	346	97	72	39	34	31	12

\* $\alpha$ -AAA,  $\alpha$ -アミノアラジニン酸;  $\alpha$ -ABA, アミノ酪酸;  $\beta$ -AIBA,  $\beta$ -アミノイソ酪酸;  
 $\gamma$ -ABA,  $\gamma$ -アミノ酪酸; 1-MeHistidine, 1-メチルヒスチジン; 3Me-Histidine,  
 3-メチルヒスチジン.

4. 無機成分組成から見た三か国産食酢の特徴： 無機イオンの分析の結果も有機酸組成と同様に、中国・韓国産食酢と日本産の平均値はTable 3-3-3 に、日本産食酢の個別の値はTable 3-3-4 にそれぞれ示した。全検体の無機成分量を比較する目的で、積算棒グラフを作成しFig. 3-3-2 に示した。まずナトリウムについて見ると、中国製品は韓国および日本のすべての製品より高い値を示していた。酢酸菌の種類によっては、酢酸発酵でアルコールを完全に酸化してしまうと、増殖のためのエネルギーを得るために生産物である酢酸を分解するものがある。この現象は過酸化と呼び大変に嫌われるが、中国産食酢のうち固体酢酸発酵法による伝統的製品では、酢酸発酵の後半での過酸化を防止するために終了直前に少量の食塩を入れ<sup>74, 78-80)</sup> ており、このために韓国・日本製品よりナトリウム量がかなり高くなっていると考えられた。また、カリウムの含量はC-1, 3, 4 の3 検体はJ-1 とともに、0.2 % 以上の高い値を示したが、これは主原料中の $K^+$ 濃度に依存しているのではないかと思われる。同様の傾向は、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 含有量についても見られた。これら以外の製品については、陽イオンに関して顕著な違いは見出されなかった。次に塩素イオン濃度は、いずれの製品でもナトリウム濃度とほぼ比例関係にあった。これは両イオンの大部分が、食塩の形で添加されていることを示唆していると考えられた。リン酸は韓国・日本製品では0.3-0.6 % の範囲で安定した値を示していたが、中国製品の場合3.3 % という極端に高い1 検体(C-1) を別にすると0.1-0.5 % でやや低かった。

#### 第四節 試料食酢の $\beta$ -緩衝能とエキス成分の関係

酢の呈味に関与する成分のうち、主要な有機酸と遊離アミノ酸および無機成分の組成については、前節までに明らかにしたが、これ

Table 3-3-3. 中国、韓国および日本産食酢の無機成分 (mg/100 g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	J-1	J-2	J/a*	J/b*
Na <sup>+</sup>	1832	1310	692	1254	1346	399	399	664	5	13	9	3	80	25	82	54	6
K <sup>+</sup>	3332	81	372	197	27	31	20	1	0	22	5	33	0	157	58	50	32
Ca <sup>2+</sup>	526	7	284	104	9	44	9	1	9	5	4	8	35	18	16	9	7
Mg <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	1885	1285	862	1109	1642	202	395	784	8	23	17	3	84	18	13	69	12
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3292	475	263	95	194	210	142	92	313	561	275	425	270	374	345	518	563
Total	10867	3159	2472	2758	3217	886	965	1542	335	623	312	473	470	592	515	701	620

\* J/a, J-3~J-7の平均値; J/b, J-8とJ-9の平均値.

Table 3-3-4. 日本産食酢の無機成分 (mg/100 g).

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9
Na <sup>+</sup>	25	82	38	13	6	4	210	7	4
K <sup>+</sup>	157	58	181	40	16	9	7	33	30
Ca <sup>2+</sup>	18	16	23	4	5	5	9	6	7
Mg <sup>2+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl <sup>-</sup>	18	13	25	23	17	9	269	11	14
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	374	346	698	541	458	463	432	604	523
Total	592	515	965	620	502	489	926	660	579

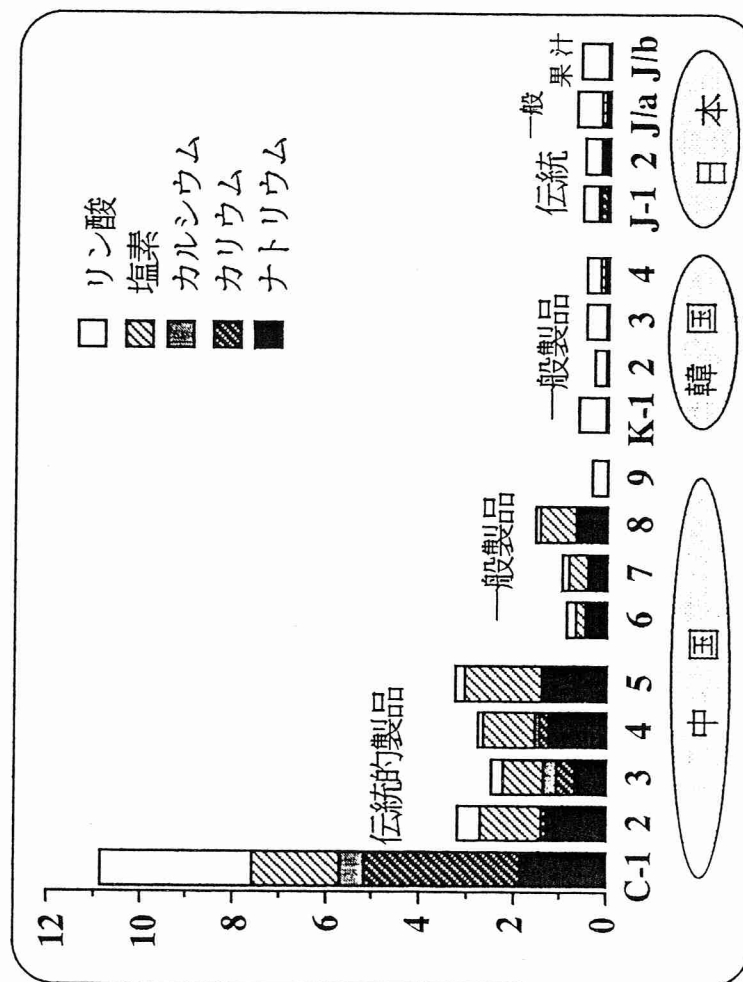


Fig. 3-3-2 三か国産食酢の無機成分 (g/100 g)

らの大部分はいずれも水溶液中で緩衝能力を有している。緩衝能は単にその系のpH変化を抑制する作用ばかりでなく、調味料のこくや濃厚さとも密接な関連を有している。<sup>71)</sup> そこで食酢の緩衝能を測定することにより、これらの成分の大まかな分布を知ることができれば、各国産食酢の特徴を把握するのに有用ではないかと思われた。

## 実験方法

β-緩衝能の測定：β-緩衝能の測定は前章の第四節に示した方法と同じであったが希釈率は20倍であった。

## 結果および考察

1. β-緩衝能曲線から見た中国産食酢の特徴：三か国産食酢のpH領域別の緩衝能の大きさと、各食酢ごとの総緩衝能に対する組成比をTable 3-4-1に、中国産9検体のうち代表的な伝統製品(C-1、4)と一般製品(C-6)および合成酢と思われた製品(C-9)の緩衝能曲線を一括してFig. 3-4-1に示した。また調味料中に含まれると考えられるエキス成分の純品を用いて、緩衝能曲線を測定したが、各ピークが示したpHは、前章のTable 2-4-2に整理した通りである。

中国産の伝統食酢を総緩衝能の大きさ順に整理すると、C-1が最も大きなピーク面積を示したが、これに次ぐC-3の面積はC-1の約半分程度に過ぎなかった。また、一般製品の中で最も大きな緩衝能を示したのは、前節までの成分分析の結果から、合成酢と推定された製品であった。この大半は酢酸の緩衝能によるものであり、総緩衝能の大きさだけからでは、酢の品質評価をするのは困難であることが分かった。そこで次に、pH領域別に観察された緩衝能の大きさを、各試料ごとに百分率で整理したみた。その結果、中国製品の場合、伝統的製法によるものは塩基性画分の割合が20-34%を占めていたが、一般製品4検体のうち塩基性側で緩衝能を示したものは、僅か1検体(C-8)に過ぎなかった。塩基性領域で緩衝能を示す

Table 3-4-1. 中国、韓国、日本産食酢の領域別緩衝能の大きさと割合

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4
酸性	4700	2164	2233	1506	1486	2272	1567	2592	2924	1606	2009	1522	1882
中性	603	224	277	154	103	180	104	114	226	125	112	77	91
塩基性	2076	737	1292	652	397	0	0	265	0	0	0	0	0
合計	7379	3125	3802	2312	1986	2452	1671	2971	3150	1731	2121	1599	1973
酸性(%)	64	69	59	65	75	93	94	87	93	93	95	95	95
中性(%)	8	7	7	7	5	7	6	4	7	7	5	5	5
塩基性(%)	28	24	34	28	20	0	0	9	0	0	0	0	0

	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9
酸性	1639	1639	1713	1448	1338	1318	1499	1725	1630
中性	137	115	84	136	188	143	74	162	124
塩基性	379	281	0	0	0	0	0	0	0
合計	2155	2035	1797	1584	1526	1461	1573	1887	1754
酸性(%)	76	81	95	91	88	90	95	91	93
中性(%)	6	6	5	9	12	10	5	9	7
塩基性(%)	18	14	0	0	0	0	0	0	0

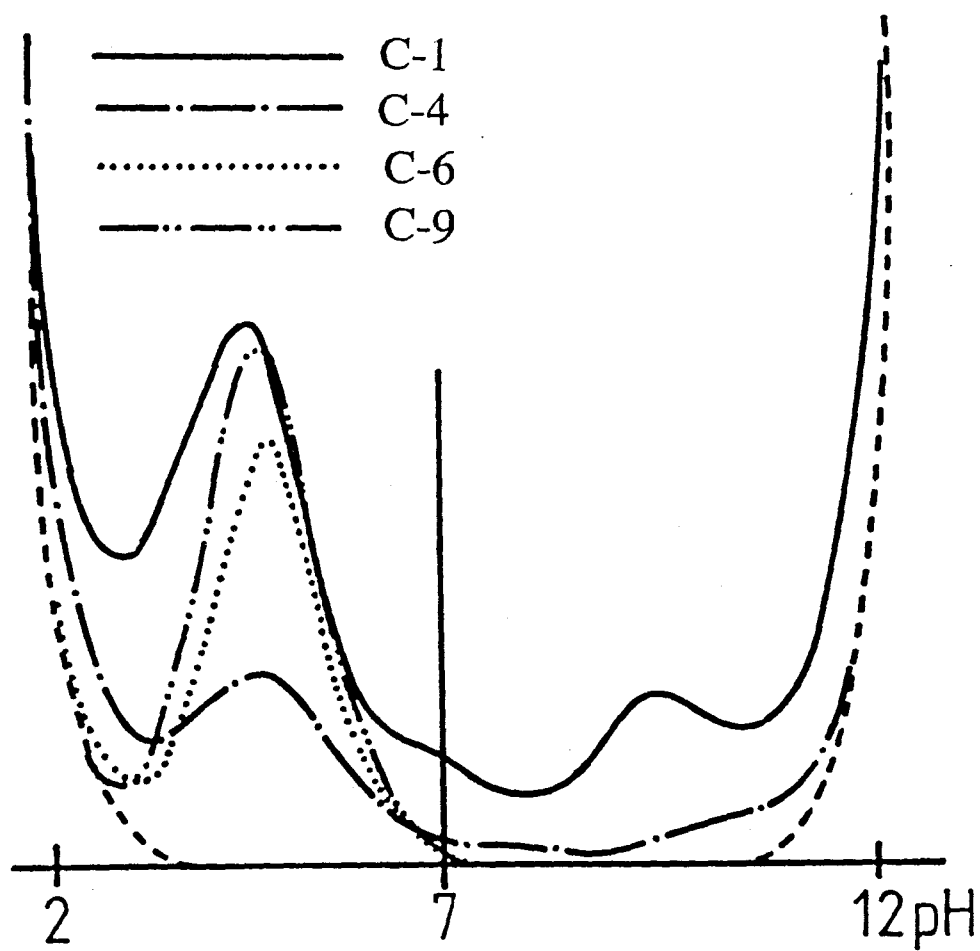


Fig. 3-4-1 中国産食酢の $\beta$ -緩衝能曲線



成分はTable 2-4-2 にも示したように、大部分が中・塩基性アミノ酸による<sup>46)</sup>ものである。これに対して、酸性側での緩衝能の多くは有機酸と酸性アミノ酸によるので、酢酸さえ多量に含んでいれば合成酢であっても、大きな緩衝能を示すことになる。従って、食酢の品質を評価する場合には緩衝能の総量ではなく、塩基性画分の緩衝能の大きさが一つの有用な指標となるのではないかと考えられた。

緩衝能曲線を詳細に検討するとFig. 3-4-1 に示したように、伝統的製品ではpH 4.4付近に最大のピークを持ち、そのほかにpH 9.5にはっきりした中規模のピークとpH 7.0付近にもゆるやかではあるが明らかなふくらみが観察される。これに対して米、玉蜀黍などを原料とした一般製品と合成酢ではいずれも酸性領域に明瞭なピークを示すが、その位置は伝統製品に比べるとpHにして約0.3 程度中性よりにシフトしていた。これはpH 4.0付近にピークを持つ乳酸の含有量が、一般製品ではC-1 に比べると相当に低く、代わりにpH 4.7にピークを持つ酢酸の割合が、相対的に高くなったためであると考えられた。また塩基性領域にはピークが見られず、遊離アミノ酸量が極めて低いことを示唆しており、酸味のみが強調された比較的単純な味の食酢であることが推定できる。

図には示さなかったが中国産伝統的食酢のうち、C-2, 3, 5 の3検体は中酸性領域の他に、塩基性側でも小さなふくらみを示したが、これはpH 10.0付近に極大を持つAla, Val, Leu, Lys などのアミノ酸に由来すると考えられた。一般製品のC-7, 8 二検体はpH 4.7付近にのみ鋭く高いピークを示し、その他の領域では $\beta$ -緩衝能がほとんど見られなかったことから、アミノ酸が極めて少なく、酢酸を中心とした有機酸含有量の高い製品の典型的なパターンと言えよう。

2.  $\beta$ -緩衝能曲線から見た韓国産食酢の特徴： 韓国の食酢は前述の有機酸、アミノ酸組成から分かるように、いずれの製品におけるプロファイルも単純で、量的には前者が大半を占め、後者はごく

僅かしかなかった。そのため、Fig. 3-4-2 に日本産食酢の曲線と共に示したように、pH 4.7付近にのみ高いピークが観測された。このようなパターンの $\beta$ -緩衝能曲線を持つ食酢は多くの場合、酸味を中心としたさっぱりした味の製品が多いことが分かった。

3.  $\beta$ -緩衝能曲線から見た日本産食酢の特徴： 日本産の伝統的食酢であるJ-1, 2はFig. 3-4-1および3-4-2に示したように、中国産伝統製品C-2～5の4検体とほぼ同じ形の緩衝能曲線を示していた。これらの製品中に含有される有機酸およびアミノ酸の量比は、かなり共通しており、食酢の場合 $\beta$ -緩衝能曲線の比較から、呈味関連性の深い有機酸やアミノ酸の分布パターンを推定することが可能であることが分かった。日本産の一般製品であるJ/a, J/bの緩衝能曲線のうち典型的なものをFig. 3-4-2に示したが、いずれの検体でも遊離アミノ酸の種類と量が少なかったため、主に酢酸を中心とした有機酸に由来する緩衝能のピークのみが見られた。

## 第五節 試料食酢の成分プロファイルと官能特性

最も歴史の古い伝統的調味料の一つである食酢について、醤油の場合と同様に日本海を囲む中国・韓国および日本の三か国から試料を収集し、食品化学的に見た場合の諸特性、原料や製法と品質との関連性を前節までに検討してきた。一般製品の食酢は醤油よりも可溶性成分量が少なく、各国間における差の比較的少ない調味料といえるが、伝統製品に関しては相当に差があり、味、匂いともに各製品に固有の特徴を有していた。そこで、主に評点法を用いる官能評価により、各国の伝統製品および一般製品のフレーバープロファイルを明らかにしようと試みた。

1. 採点法による三か国産食酢の官能評価： 採点法による評価の

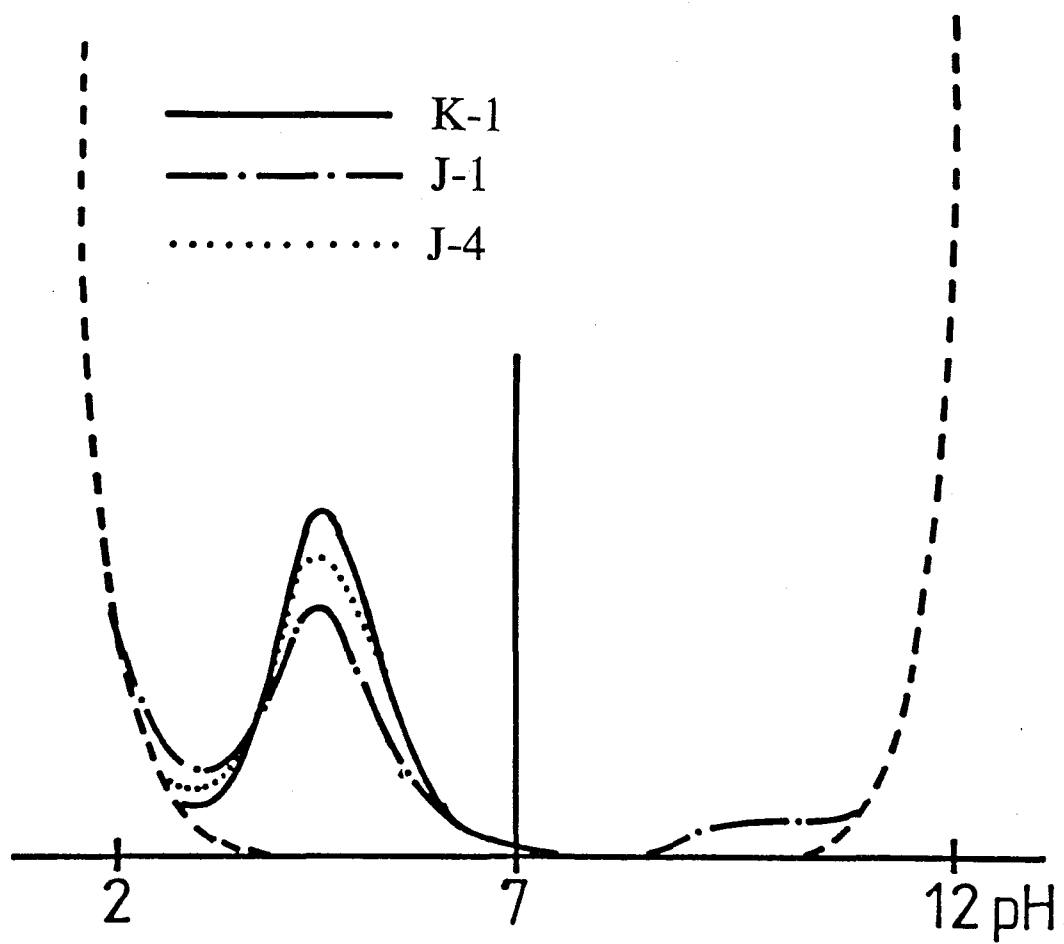


Fig. 3-4-2 韓国・日本産食酢の $\beta$ -緩衝能曲線

うち基本五味については、各味の『強弱』に関して4点法(+3 ~ 0)で、また匂いについては『好ましき』に関して7点法(+3 ~ -3)で評価したところ、伝統製品と一般製品では相当に異なることが認められた。そこで三か国産食酢の、各評価項目ごとの平均値を群別に算出し、グラフ化してFig.3-5-1に一括して示した。まず中国産の場合、伝統製品(C/a)と一般製品(C-b)のグラフを比較すると、C/aはほぼ円形に近い六角形をしているのに対して、一般製品C/bでは左側に伸びた細長い形をしていることが分かる。これは同じ中国産食酢でも、一般製品は基本五味のうち主に酸味のみが目立つ比較的単純な味の構成を持つ製品であるのに対して、伝統的製品は甘味と塩味に富み、旨味もまた日本製品とほぼ同じレベルの濃厚な味を有していることが読み取れる。ただ、中国製品の場合、酢酸発酵の段階で固体発酵法を採用していること、またその時の温度が日本の方法に比べるとやや高めなこと、期間がかなり長いことなどの理由により、酢酸発酵に伴って進行する褐変などの生化学反応も相当に複雑な行程を経ているようである。そのため、各国の一般製品や日本の伝統製品と比べると、やや苦みの強さや、それに伴う焦げ臭などが目立ち、今回用いた日本人パネルの好みの基準で評価した場合には、香りの点で低めの評価がなされたようである。実際には、中国各地の料理ではこれらの伝統的食酢は、特有の香味を与えるために不可欠の調味料の一つであり、好んで用いられていることから、中国人で組んだパネルを用いた評価では当然今回と異なる評価になることが推定される。この点に関しては今後、同一試料を用いて各国のパネルによる評価を行い、地域ごとの食習慣、ならびにそれにより形成されてきた食嗜好とを多変量解析法で分析し、それらと調味料のフレーバープロファイルとの関係について研究を行っていきたいと考えている。

同様の比較を日本産食酢の伝統製品(J/a)と一般製品(J/b)の間で行うと、Fig.3-5-1に示した通り酸味、旨味、苦味は前者の方が強く、塩味は変わらず甘味は逆に一般製品の方が強いことが認め

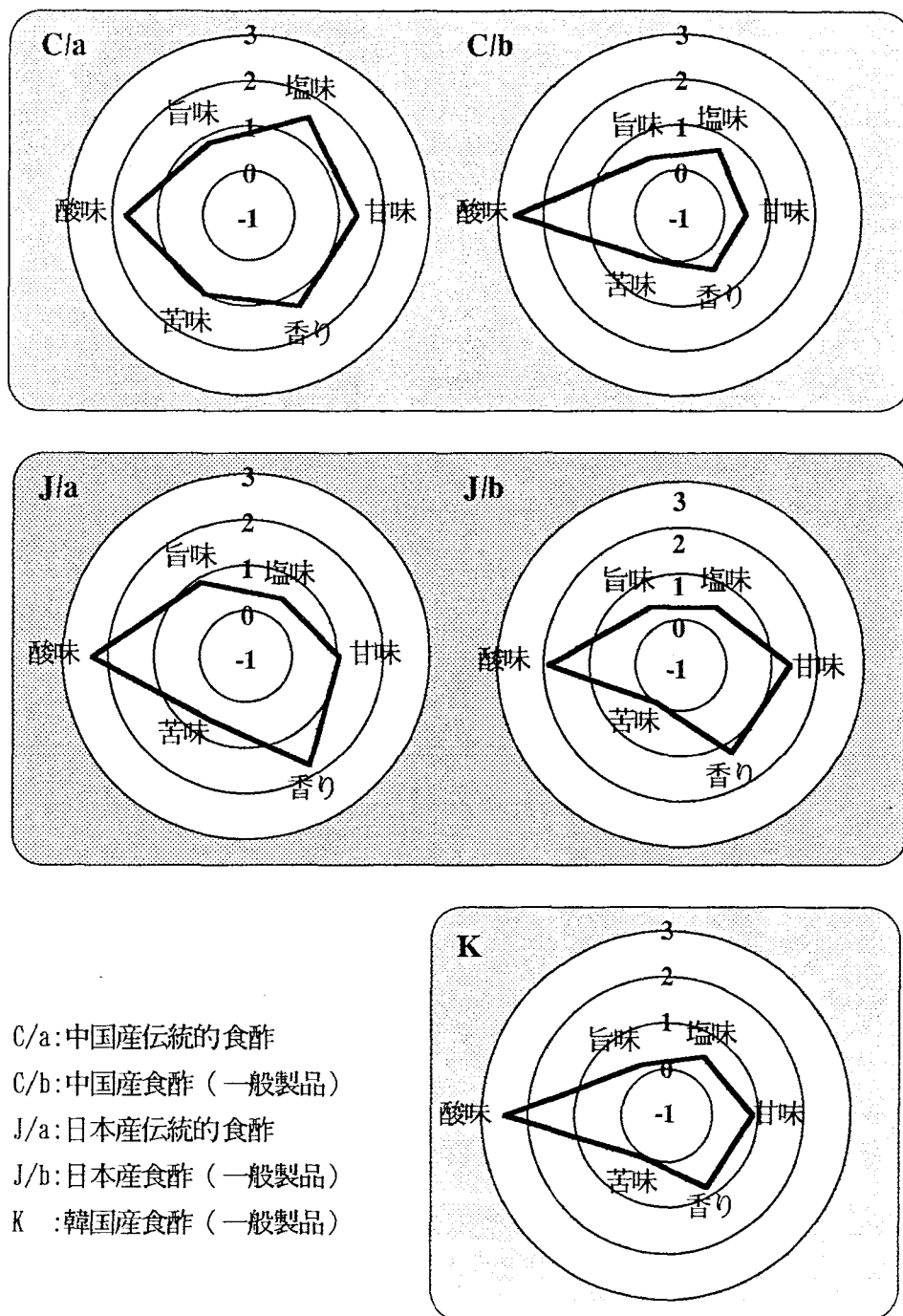


Fig. 3-5-1 三か国産食酢のフレーバープロファイル

られた。匂いに関しては僅かだが伝統製品に対する評価の方が高く、総合すると旨味系の味で伝統製品は高い評価を得ているといえる。

韓国製品のフレーバープロファイルは同じ図の最下段に(K)で示したが、中国産一般製品のパターンと極めてよく類似しているといえよう。微妙に異なるのは苦味と甘味に関する評価で、韓国製品の場合、前者がやや低く、代わりに後者が幾分高い程度であった。

2. 風味側描法による三か国産食酢の匂いの評価： 食酢は丁寧に調製した良品ほど落ち着いた芳醇な香りを有しており、味とともに各製品の特徴を形作る重要な要因の一つである。本研究では香気成分の機器分析は行わなかったが、主要な成分に関しては既に伊藤ら<sup>89)</sup>の研究がある。今回のパネルによる評価では、中国の伝統製品に共通する焦げ臭の存在がマイナス要因として指摘されたが、中国では、加熱調理時に素材に添加する使い方の中国料理では、これらの揮発性成分はかなりの部分が揮散し、食卓に供された時にはほとんど気にならず、呈味上の効果だけが発揮されるのではないかとと思われる。

これに対し、韓国や日本の場合、比較的低温あるいは室温で調味素材として使うことが多いため、どちらかといえばフルーティーな香り、あるいは丸みのある匂いの製品が好まれるようで、両国の一般製品だけでなく、日本産の伝統的製品も匂いの割合に穏やかなものが多かった。ただ、韓国製品の中にはやや刺激臭が目立つものもあり、原料組成が単純なだけに芳醇さに欠ける面があるのではないかと思われた。

## 総 括

本章では中国、韓国および日本から収集した22種の食酢の化学的

および官能的な評価検討を行ない、各国製品に共通する特性および独自性を明らかにした。

1. 中国製品は原料だけでなく製造方法も、韓国、日本と全く違っていたため、塩分およびアミノ酸含有量が高く、低水分で色が濃く、かつ独特な味を示す製品が多かった。

2. 韓国製品は糖源のみを原料としているため、成分的にもまた官能的にも比較的単純な、酸味のみが強調された製品が多かった。

3. 日本の製品は、全般としてやや甘味があり、フルーティーな香りを有していた。

4. 中日両国の伝統的製品では、呈味と深い関連を持つ遊離アミノ酸と、乳酸やコハク酸など酢酸以外の有機酸含有量がいずれも一般製品と比べると10-20倍も高く、原料に応じて独特の濃厚な味と香りを醸し出していた。

## 第四章 日本産天然エキスの成分特性と品質評価の試み

第二、第三章においては天然調味料のうち、伝統的製品として醤油類と食酢を取り上げ、それらの中国・韓国および日本の三か国産製品の化学的特性および官能特性について、地域ごとの独自性と共通性を明らかにした。近年急速に普及した天然調味料としては、「天然エキス」を挙げることができる。天然エキスは原料中の水溶性呈味成分を抽出するか、または原料を分解・低分子化することにより、利用しやすくかつ呈味力も強い液状、ペースト状、または粉末状に調製したものである。天然エキスは即席麺類やレトルト食品などのような多様化した加工食品の発達と、それに対応した調味調香技術の進歩発展に支えられて、この20年間あまり需要が急速に増加している食品素材のひとつ<sup>13)</sup>である。しかし経済成長の安定化、消費者嗜好の堅実化に伴い、かつてのように商品さえあれば内容に拘らず売れる時代から、製品の品質が深く問われる時代に変わりつつある。天然エキスについても、こうした食品工業界の状況を背景として、これまでは天然物ゆえに大目に見られてきた規格のばらつきや、やや高い初発菌数なども品質管理上許されなくなってきたており、比較的均一な製品を製造しやすい化学調味料の場合と同様の、厳しい品質規格が要求される<sup>14)</sup>ようになってきている。

そこで本章ではまず、中国、韓国および日本における天然エキス類の製造と利用に関して、文献ならびに諸統計を基に現状を総括した。続いて第二節では抽出型だけでなく、分解型エキスも含めた日本産天然エキス調味料をなるべく広く収集し、これらの緩衝能曲線の測定結果から成分組成を推定できないか、検討を行った。しかし、緩衝能曲線で観察されたピークの数、相対的な大きさ、出現したpH領域などによる機械的な分類だけでは、製造法や原料の推定が一部可能ではあるが、エキスの品質評価を行うための十分な情報を得ることはできないと考えられた。そこで第三節では、代表的な数種の試料エキスを製造法別に選び出し、まずそれらの一般成分と遊離アミノ酸組成から、各天然エキスの品質を検討した。続いて第四節では試料中の各成分と、緩衝能との間にどのような関係があるかを調べた。学問的にエキス成分といった場合には、低分子の水溶性



タンパク質やペプチド、あるいは無機成分は含まないというのが一般的であるが、実際にはこれらの成分も商品としての天然エキスには含有され、しかも味ののびやこくに關して重要な役割を果たしていると思われる。そこで遊離アミノ酸だけでなく、ペプチドや水溶性タンパク質がどのような割合で天然エキス類の緩衝能発現に寄与しているかを明らかにした。最後に第五節では、これらの結果から、天然エキス類の総合的な品質評価指標としての $\beta$ -緩衝能の有用性について検討を行ない、成分群の組成が共通している同種の調味料の銘柄間の比較や、同一製造会社のロット間の品質管理には有用であることを示した。これは水溶性タンパク質やペプチドなどのように、HPLCやGLCでは測りにくい成分も含めた総合的な成分分布の様子を把握できるためで、特に規準となる製品からの隔り（成分規格のばらつき）を調べる目的には、ただ一種類の分析操作で済むという利点もあり、実用上も大変好都合であるといえる。

## 第一節 天然エキスの製造と利用の現状

1. 日本における天然調味料の商品としての歴史：天然エキスは現在、日本を中心に工業的生産が盛んに行われているが、近年になって韓国でも少しずつ生産が行われるようになってきている。中国ではエキスの工場規模での生産は今のところ行われていないが、需要の伸びとともに近い将来には自国内生産が開始されるものと思われる。したがって、ここでは日本における天然エキス製造の歴史を明らかにした。

天然調味料<sup>13, 14)</sup>を表すのにエキスという言葉を使い始めたのは、1920年代初頭の『鰹エキス』ではないかといわれている。一定以上の規模で工業的にエキスが量産されるようになったのは、1950年代後半からの南氷洋海域における鯨の総合利用の一環として、捕鯨母船上での加工残滓からの熱水抽出エキス製造（煮取法）が行われたのが最初ではなかろうか。その濃厚な呈味とのびの良さから、60年代に入ると鯨からの分解法によるエキス製造を専門に行う陸上工場が宮城県で操業を開始している。この時期は、日本の食スタイ

ルを大きく変えたインスタントラーメンが市場に出回り始めた時でもあり、粉末スープの需要が急激に高まり始めた時代でもある。60年代後半には、現在天然調味料の主要メーカーとなっているいくつかの食品会社が天然エキスの製造を一斉に開始し、複合化学調味料が全盛を迎えていた日本の加工食品業界に、新しい動きを見せるようになった。70年代には常温流通可能なレトルト食品が市場に流通し始めたが、一方ではコールドチェーンの整備が急速に進み、より高品位な冷凍食品の家庭向け販売が開始された。この頃第一次石油ショックを経験するが、経済の高度成長と平行して日本の調味料消費に占める天然系の割合は確実に高まり、70年代後半には化学調味料と天然調味料を混合使用する『天然系複合時代』から、動植物エキスや植物タンパク分解物(HVP)、動物タンパク分解物(HAP)を中心とする『天然系主流時代』<sup>43)</sup>に移っていった。最近では単に天然物から調製しただけではなく、それらを更に長期間熟成させて奥行きのある味に仕上げたり、熱水による短時間の抽出効率の良さよりも、むしろ温水でじっくりと煮出して、くせのない調味料を作り出す『差別化』などの工夫<sup>44)</sup>が、各企業で盛んに行われるようになってきている。天然調味料の良さは素材の持つ特徴をなるべく手を加えずに引き出すところにあるが、食の安全性への関心の高まりとともに、『無添加』食素材の長所があらためて見直されている。

2. 日本における天然エキス製造の現状： 消費者の強い天然物志向を受けて、天然エキスの需要は特にこの数年来、急激な増加を続けており、生産原料の長期にわたる安定した供給を確保する目的で、日本のメーカーが海外に生産拠点を設けるようになってきた。関係国としては距離的に近い韓国・台湾などだけでなく、豊富な水産資源あるいは畜産資源に注目して、パプアニューギニア、オーストラリアさらにはアメリカ合衆国やカナダの太平洋岸までの広範な地域に及んでいる。なかには現地で付加価値をつけるための加工を行っている場合もあるが、今のところ原体エキスとしての輸入が多く、1991年の統計資料でも年間輸入量が1500トンを超えるまでに成長してきた。

これに対して国内生産分の天然調味料に関しては、公的機関に

よる生産量調査、あるいは通算統計のような資料がないため、実態把握はかなり困難である。またエキスの大部分は配合され、加工に利用されることが多いため、原体を生産しているメーカーの売上げ等から推定せざるを得ないが、これも最終製品に至る過程で何回か重複して集計されることがあり、実際には業界紙や新聞等の類推値に頼らざるを得ないのが現状である。1992年の当該資料<sup>43)</sup>によれば原体型天然調味料の生産量は魚介類・動物・野菜エキス類が約5万トン、分解型アミノ酸系調味料が2.1万トン、酵母エキスが5千トンで、合計すると7.6万トン程度になるが、輸入品はこのうちのおよそ10%程度である。これを金額で見ると総計では、約700億円になる。またこれらの原体をそのままの形で使用する食品加工業者はごく少数であり、一般には多種のエキスや化学調味料、香辛料やシーズングオイルなどを配合し、使いやすい形に商品化された『配合型天然系調味料』として使用することが多い。このような形で捕らえると約50%程度価格が上昇し、食品化学新聞社の試算<sup>43)</sup>によればおよそ一千億円の市場と推定されている。

3. 日本における天然エキス輸出入の現状<sup>13), 14), 43)</sup> : まず、抽出型天然エキスのうち豚・牛・鳥などの食肉加工時に生じる骨、および骨に付着している肉からエキス成分を抽出する『ボーンエキス』は国内産原料に不足があるわけではないが、人件費の上昇にともない単価が比較的低いこれらの商品の場合、国内生産では価格的に引き合わないことが多くなってきている。1992年度の輸入量は1500~2000トン程度と推定されているが、その多くは現地との合弁事業による形態が多く、国別に見ると日本よりも畜産資源が豊かなオーストラリアやアメリカなどが中心である。『ビーフエキス』は主にアルゼンチンやブラジル、オーストラリアなどで生産されるコンビーフ製造に伴って発生する煮汁から調製したエキスで、年間総輸入量は1800トン程度に達している。これに対する日本の需要は漸増であるが、輸出国、特に南アメリカ諸国の政情不安などもあって、このところ久しく高値相場で移行している。

これに対して同じ抽出型でも魚介類エキスは、量的には8000トン余りで動物エキスの半分に満たないが、東南アジア諸国やアメ

り力だけでなくヨーロッパ諸国への輸出も次第に盛んになってきており、80年代初頭の100トン足らずから約10倍にまで伸びてきた。相手国のうち量的に最も多いのはやはりアメリカで、およそ半分を占めている。中身としてはカツオ煮汁エキスが量的にも品質的にも一番安定しており、ホタテエキス、カニエキス、カキエキスなどがこれに次いでいる。タイを初めとする東南アジア諸国でもこれら魚介類エキスの製造が近年盛んになってきているが、生鮮原料の一次処理のまずさ、冷凍原料の場合ブライン凍結品の洗浄不十分に起因する塩分の混入などにより、品質面でかなりの問題を抱えているのが現状である。

一方、製法で第二のタイプに分けられる酸加水分解型天然調味料は、その原料が動物性か、植物性かによってHAPとHVPに大別されるが、どちらも原料が豊富なため安定した品質を保証しやすく、一括生産、大量流通が可能な品種である。したがって従来主に化学調味料を製造、販売していた大手調味料会社が、これを主力製品として取り扱うようになり、そのことがこの業界の動向にかなりの影響を及ぼしているのが実情である。しかし完成度の高い商品であるだけに食品加工業のあらゆる分野に広く浸透しており、消費者に少しずつ飽きられ始めていることも見逃すことはできない。ただ最近の食品調味の傾向としては、MSGなどの旨味系化学調味料を敬遠することが多く、この代替品としての需要はなお増え続けている。日本産の酸加水分解型天然調味料の生産量はHAP、HVPのいずれも1.5万トン程度、合計約3万トン（粉末換算）であるが、輸入は極めてわずかであり、輸出に関してはHVPがごく一部ドイツを初めとするEC諸国に受け入れられている程度である。

最後に、天然エキスといっても原料を人工的に管理して容易に増殖させることができる酵母エキスは、業界では第三のタイプに分類されている。これもいくつかの大企業が扱っているが、原料の性質上ビールメーカーの製品が卓越している。これは主に自己消化法により製造するが、独特のミーティフレーバーが良くも悪くも調味に際しての特徴となっており、配合技術の優れた大手会社の配合型商品が主流を占めている。日本国内の生産量は1992年度資料では約5000トンで、この他に酵母エキスの歴史の長いドイツ、オランダ、

フランスなどから合わせて760 トン程度が輸入されている。

## 第二節 $\beta$ -緩衝能曲線に基づく日本産天然エキスの分類

エキス成分はいずれも生体成分の代謝に伴って常に変動するため、これまで食品化学の分野だけでなく、生化学関連の分野においても興味ある研究対象となってきた。これら天然エキスに含まれる水溶性の呈味有効成分<sup>90)</sup>は、量的に多い主要なものだけを取りあげても、優に百種類以上にも達するが、それらのうちで呈味と関連の深いものとしては遊離アミノ酸、核酸関連物質、有機塩基類などの含窒素化合物と、有機酸や糖のような無窒素有機化合物、さらには各種イオンのような無機成分がある。これらは糖と無機イオンの大部分を別にすれば、いずれもpHの変化を最小限に抑制しようとする緩衝能力がある。緩衝能は生体の機能維持と密接な関連性を有しており、これが損なわれると生命維持の機構に直接障害を及ぼすことさえある。

また、これらの成分を食品の味という観点から見ると、アミノ酸のような両性電解質は、実験的に周囲のpHに応じて解離の様式および程度を変化させることが可能で、これに伴って味も変わるが、一つのエキスに緩衝能があるということは、外的変化によってもエキス独特の味やうまみが変わらないことを意味すると考えることもできる。ヒトが口腔内で各成分の味を認識する際のpHはほぼ一定であることから、個々の呈味物質の味の変化も実際にはごく狭い領域のものに限定されてくる。

これに対して製品の品質管理という立場から考えると、 $\beta$ -緩衝能曲線の測定は試料のpHを外部から人為的に変化させたときに、その各pH領域において変化を抑制しようとする物質の量と種類を簡便に測定する手段である、と表現することもできる。従って、試料中のエキス成分のうち緩衝能を持つ化合物群のおよその分布を知ることが可能で、天然エキスの場合このような緩衝能の測定により、試料エキスの原料の由来や分解の程度など、品質の管理に関する有用な情報<sup>69, 71)</sup>が得られるのではないかと思われた。そこで日本産

天然エキス数十種を収集し、それらの $\beta$ -緩衝能曲線を測定し、原料の種類や製造法との関連性を調べた。

## 実験方法

1. 試料： 1990年12月から翌年2月の期間に28社より数十品目の商品エキス（液状、ペースト状の他、粉末の試料も含む）を収集した。それらのうち原料や製造法が極めて類似しているものや、添加物や組成のはっきりしない副原料などが多く含まれ、分析結果の解析が著しく困難と思われたものを除く、30検体を本章の研究対象とした。それらの製品名、原料、製造法等は一括してTable 4-2-1に示した。

2.  $\beta$ -緩衝能曲線の測定：  $\beta$ -緩衝能曲線の測定は第二章第四節に述べた通りであったが、試料はおおむね50倍希釈で測定を行った。

## 結果および考察

測定した緩衝能曲線約30検体分の生データはFig. 4-2-1-a, bに示した通りである。これらを①最大ピークのpH領域、②ピークの数、③最大ピーク高さを基準としたときの他のピーク高さの相対比の三点から、機械的に分類することを試みた。結果はTable 4-2-2に示した通りで、1) 動物性原料から製造したエキスのうち、最大ピークが塩基性側にあるものは塩酸加水分解法により、また、酸性側にあるものは熱水抽出法により作られていること、2) 水産物より製造した熱水抽出エキスのうち、最大ピークが塩基性側にあるものは、原料としては甲殻類や軟体類を、また酸性側にあるものは魚類を用いて製造していること、3) 酵母を原料とするエキスの場合、最大ピークが塩基性側にあるものは製造法が酵素分解（自己消化を含む）法、また酸性側にあるものは塩酸加水分解法によっていることなど、製造法や原料の違いによりいくつかのグループに分類可能であることが分かった。しかし、それらに含まれる緩衝能物質の種類や量が判らない状態では、たとえ各ピークの相対比などを調べても、品質との関連について議論をすることは困難であった。そこで、次節以降では、これらの諸成分のうち量的にも多く、かつ呈

Table 4-2-1 供試したエキスの原料・製造法・形状

No	原料	製法	形状
1	マカ	酵素	トス
2	カポ	酵素	トス
3	チビ	熱水	トス
4	ビビ	熱水	トス
5	カビ	熱水	トス
6	カカ	熱水	トス
7	マビ	熱水	トス
8	シチ	熱水	トス
9	チチ	熱水	トス
10	チチ	熱水	トス
11	チチ	熱水	トス
12	チチ	熱水	トス
13	チチ	熱水	トス
14	チチ	熱水	トス
15	チチ	熱水	トス
16	チチ	熱水	トス
17	チチ	熱水	トス
18	チチ	熱水	トス
19	チチ	熱水	トス
20	チチ	熱水	トス
21	チチ	熱水	トス
22	チチ	熱水	トス
23	チチ	熱水	トス
24	チチ	熱水	トス
25	チチ	熱水	トス
26	チチ	熱水	トス
27	チチ	熱水	トス
28	チチ	熱水	トス
29	チチ	熱水	トス
30	チチ	熱水	トス

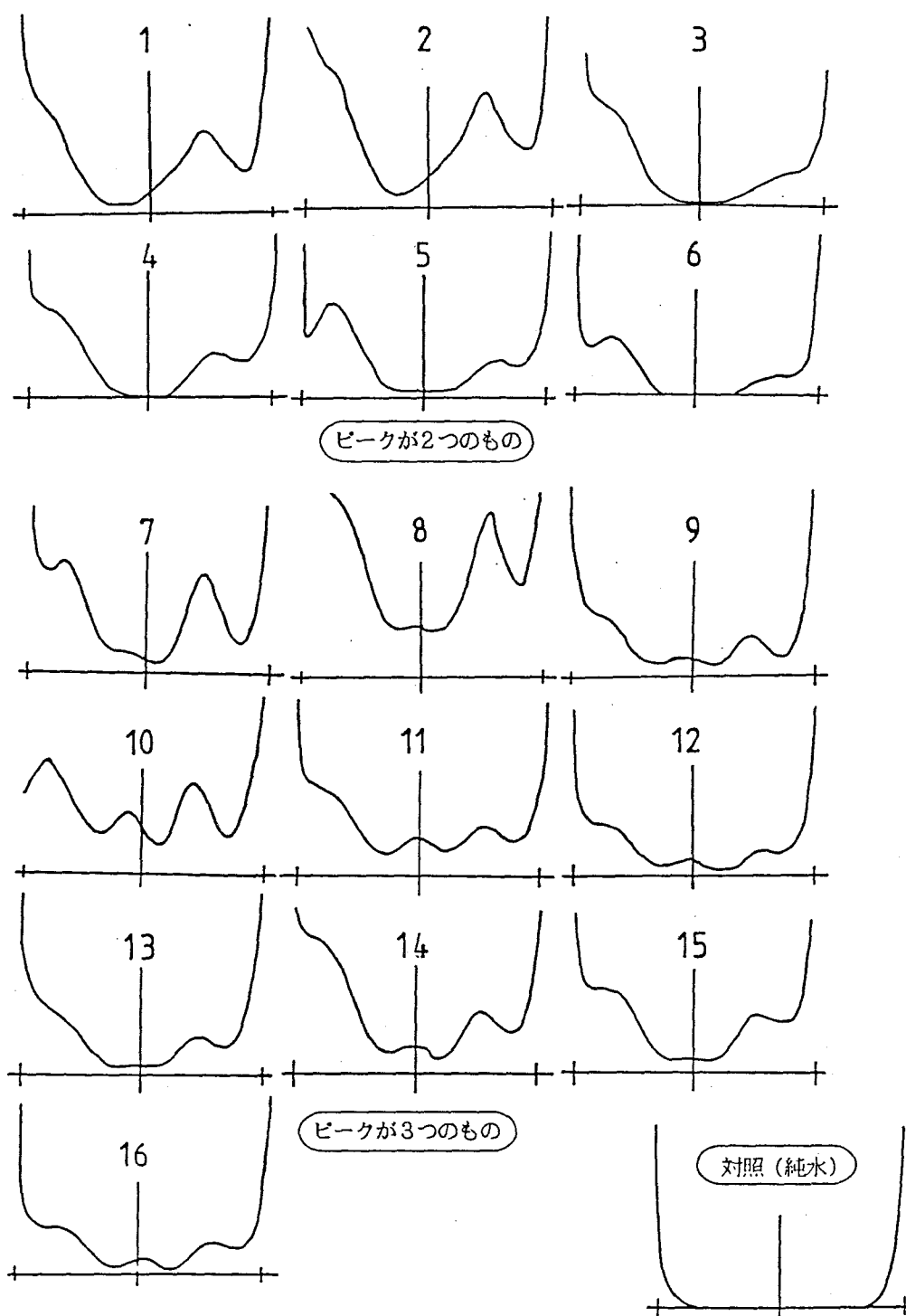


Fig. 4-2-1(a) 日本産天然エキスの $\beta$ -緩衝能曲線 (最大ピーク：酸性側)

試料番号はTable 4-2-1, -2と同じである。横軸の3本の縦線は、左よりpH 2, 7, 12を示す。



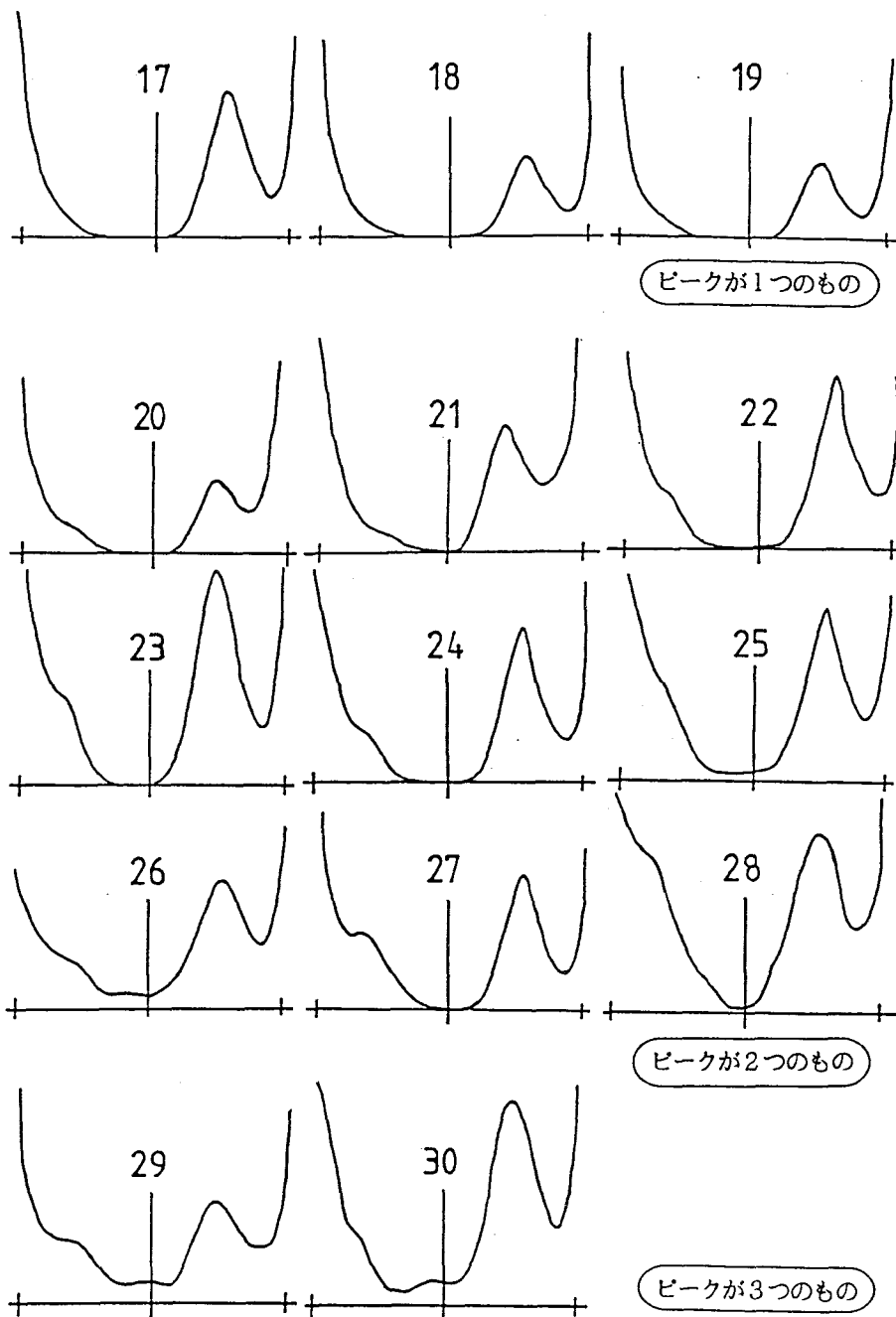


Fig. 4-2-1(b) 日本産天然エキスの $\beta$ -緩衝能曲線 (最大ピーク：塩基性側)

試料番号はTable 4-2-1, -2と同じである。横軸の3本の縦線は、左よりpH 2, 7, 12を示す。

Table.4-2-2.  $\beta$ -緩衝能曲線の形状による分類の試み

最大ピークが酸性側にあるもの		最大ピークが塩基性側にあるもの	
1. ピークが2つ(大きき順にA, B)	2. ピークが3つ(大きき順にA, B, C)	3. ピークが1つのもの	4. ピークが2つ(大きき順にA, B)
1) B の相対比0.7以上、	1) Bが0.7以上Cが0.3未満	17. ポーク塩酸加水分解エキス	1) Bの相対比0.31未満
1. 生イワシ全魚酵素分解エキス	7. カツオブシ熱水抽出エキス	18. ポーク塩酸加水分解エキス+HVP	20. カゴ熟水抽出エキス+HVP
2. カツオ頭生肉酵素分解エキス	2) B:0.7以上、C:0.3以上0.5未満	19. ポーク塩酸加水分解エキス	21. マルズワイガニ熱水抽出エキス
2) B:0.3~0.7	8. ビール酵母酸加水分解エキス	22. ビーフ塩酸加水分解エキス	22. ビーフ塩酸加水分解エキス
3. ポーク熱水抽出エキス	9. カツオ煮汁酵素分解エキス	2) B:0.31以上、0.6未満	2) B:0.31以上、0.6未満
4. チキン熱水抽出エキス	3) B:0.7以上、C:0.5未	5. ピークが3つのもの	23. 小麦グルテン塩酸加水分解エキス
5. ビーフ熱水抽出エキス	10. カツオ熱水抽出エキス	29. モンゴウイカ熱水抽出エキス	24. ポーク加水分解エキス+MSG
3) B:0.3未満	4) B:0.7未満、C:0.3以上	30. ビール酵母酵素分解エキス	25. 畜肉+酵母酵素分解エキス
6. ビーフ熱水加圧抽出エキス	11. マグロ熱水抽出エキス	26. オキアミ酵素分解エキス	26. オキアミ酵素分解エキス
	12. ビーフ熱水抽出エキス	3) B:0.6以上、0.65未満	3) B:0.6以上、0.65未満
	5) B:0.6以下、C:0.20以上0.3未満	27. ホタテ煮汁エキス+HVP	27. ホタテ煮汁エキス+HVP
	13. シイタケ熱水抽出エキス	28. ビール酵母酵素分解エキス	28. ビール酵母酵素分解エキス
	14. チキン(廃鶏)熱水抽出エキス		
	6) B:0.2未満、C:0.6以上		
	15. チキン熱水抽出エキス		
	16. チキン加圧熱水抽出エキス		

試料番号は、Table 4-2-1およびFig. 4-2-1(a),(b)と一致している。

味への寄与が大きい遊離アミノ酸<sup>90)</sup>と、呈味との関連はあまりはつきりしないが強い緩衝能を持つと思われる比較的低分子の水溶性タンパク質<sup>91)</sup>およびペプチドの三群に分けて、定量的な検討を行った。

### 第三節 数種天然エキスの一般成分と遊離アミノ酸

エキスは水溶性タンパク質、アミノ酸、有機酸、無機塩などを含むため強い緩衝能を示すが、その原料、製造方法により、成分や緩衝能がかなり異なる。これらのエキス成分のうち、アミノ酸の占める割合はかなり高い<sup>2, 92)</sup>ので、緩衝能への寄与も大きいと考えられる。今日まで天然調味料業界における商品エキスの品質指標としては、全窒素や塩分・水分などいくつかの成分指標が用いられてきており、これらからもある一定の範囲では品質に関する情報を得ることが可能とされてきた。

醤油を初めとする伝統的調味料でもその評価に $\beta$ -緩衝能曲線を持ちいた試みがなされており、水産物の品質評価指標としてその水抽出液の $\beta$ -緩衝能を用いる試み<sup>69, 71)</sup>もいくつか報告されているが、天然エキスに関するものは余り見かけない。そこでまず、第二節で述べた $\beta$ -緩衝能を測定した市販エキス30余種のなかから原料、製造方法の異なる代表的なエキス数種を選び、それらの一般成分、遊離アミノ酸組成および緩衝能を測定し、各項目間の関係を検討した。

#### 実験方法

1. 試料： 前節で用いた天然エキス試料のうちTable 4-3-1に示した通り酸加水分解法によるもの2種、熱水抽出法によるもの2種（うち1種は加圧熱水抽出法）、温水抽出法によるもの1種、および酵素分解法によるもの1種の合わせて6種を選んだ。これらを原料別に見ると水産物3種、畜産物2種、酵母1種となっている。なお、Table 4-3-1には原料、製造方法のほか水分、塩分、全窒素、色調、味、匂い、粘性も合わせて記載した。

Table 4-3-1. 供試した6種のエキス試料

原料	製造法	水分 (%)	塩分 (%)	全窒素 (%)	色	味	香り	粘性
ポーク	塩酸加水分解	59.4	17.0	7.2	薄茶色	苦味・甘味	醤油の香り	低
ビール酵母	塩酸加水分解	34.6	12.5	7.7	黒褐色	塩味+甘味 良い割合	醤油風だが やや刺激的	普通
カツオ煮汁	熱水抽出	26.5	10.8	8.2	茶褐色	軽い酸味と 弱い渋味	煮魚風	高
モンゴウイカ	温水抽出	39.4	10.1	6.0	茶褐色	僅かにアルカリ 味を感じる	スルメ様の 甘い匂い	高
オキアミ	酵素分解	62.7	12.7	3.4	橙赤色	濃厚な甘味	イカ塩辛風	低
チキン (廃鶏)	熱水加圧抽出	49.4	12.8	6.4	クリーム色	甘味と 強烈な旨味	ほぼ無臭	高

2. 一般成分および遊離アミノ酸の測定： 第二章第二節で述べた方法とほぼ同様である。ただし、塩分はその濃度が 1-2% の範囲になるように原液エキスを水で希釈し、電気伝導度計測式のデジタル塩分計（ソアー社製、VS-32）で測定した。また、官能評価は原液エキスを水で50倍希釈後、1 M 水酸化ナトリウム溶液でpHを6.30に調整し、更に塩分濃度が0.70%になるように精製食塩（塩化ナトリウム99%）を添加したもののについて、3名のパネルで風味側描法による評価を行った。

なお前述の醤油の場合、試料中に含まれるタンパク質も脂質も僅かであったため、前述のようにC<sub>18</sub>カラムによる処理で支障なかったが、比較的低分子量の水溶性タンパク質を相当量含むと思われる天然エキスでは、これでは不十分と考えられたため、次のような除タンパクおよび脱脂方法を採用した。

①除タンパク処理：試料中に含まれるタンパク質を除去するには種々のタンパク変性剤を添加するか、熱変性を起こさせて、溶液中におけるタンパク質の溶解度を低下させた後、遠心分離あるいは濾過により分離・除去するのが一般的である。本研究では処理後の試料の味についても確認する必要があるため、過塩素酸や三塩化酢酸のように呈味に悪影響を残す変性剤の使用は極力避ける必要があったので、液体試料には最終濃度が80%になるよう、その4倍量の99%エタノールを添加し、冷蔵庫内で一晩放置した。これを遠心分離（2℃、8000 rpm、20分間）し、得られた沈殿には再度80%エタノールを等量加え、抽出を行った。この操作を合計3回反復し、すべての上澄みを集め、ロータリーエバポレータでエタノールを留去した。

②脱脂処理：除タンパク処理済試料液に2倍量のジエチルエーテルを加え、分液ロート中で振盪後、静置し脱脂した。水相に対しては等量のエーテルで再度脱脂を行った。この操作を合計3回繰り返した後すべての水相を集め、残存するエーテルは減圧留去した。分配に用いたエーテル中には数%の水が溶解しているので、すべてのエーテル相を合一し、等量の水で計3回繰り返し洗浄を行い、水溶性成分の回収を完全にした。これと既にエーテルを減圧留去した画分を合わせ、水で一定容にし、分析試料とした。

## 結果および考察

1. 日本産天然エキス中の一般成分： 水分、塩分、全窒素量の分析結果はTable 4-3-1 に示したが、粘性の低いエキスでは約60%、その他のものでは27-49 %であった。酸分解エキスに比べると、抽出型のエキスは一般にエキス成分濃度が低いため、そのままでは商品としての単価が低く、輸送コストなども含めて考えると成分濃度を高めるために濃縮する必要がある。このため水分を30-40 % 台まで落として出荷を行っているようである。全窒素はエキスの商品価格の決定に当たって、最も重要視されてきた値<sup>13)</sup> の一つである。今回供試した6検体の天然エキスの場合でも、抽出型および酵素分解型エキスでは全窒素量と水分濃度とはほぼ反比例していたが、酸分解型エキスでは原料によって全く反対の傾向を示した。塩分は畜肉 HAP (動物性タンパク分解物) が17%と高い値を示したほかは、10-13 % とほぼ一定の範囲にあった。酸分解型エキスの場合、分解終了後にアルカリで中和を行うためどうしても他のエキスに比べると塩分濃度が高めになり、かつ高温での処理を伴うため褐変が著しいという欠点を有していたが、近年は濃縮除塩だけでなく、電気透析やイオン交換処理による低塩化、活性炭処理による脱色、さらには精密濾過なども組み合わせた高品位製品<sup>43)</sup> が市場に登場し、化学調味料の占有率を奪いつつある。

2. 日本産天然エキス中の遊離アミノ酸組成： 遊離アミノ酸の分析結果をまとめてTable 4-3-2 に示した。主要な遊離アミノ酸については相互の比較を容易にするため、積算棒グラフでFig. 4-3-1 に図示した。まずアミノ酸の総量についてみると、加水分解で製造したエキスは10.9-15.4 g (エキス100 g 中、以下同様) と高く、タンパク質の分解率も高いものと推定された。(次節参照) これに対し酵素分解したものでは5.5 g、煮汁などでは2.0-7.5 g と原料の種類により、生じるアミノ酸量は数倍程度異なる値を示すことが明らかになった。

次に、各アミノ酸組成を個別に検討すると、ポーク加水分解エキスではGlu, Glu, Ala の3種アミノ酸で全体の56%、ビール酵母

Table 4-3-2. 天然エキス中の遊離アミノ酸組成 (mg/100 g)

	ボーク	ビール酵母	カツオ	モンゴウイカ	オキアミ	チキン
Taurine	43	0	1523	3417	570	485
Aspartic acid	438	1	83	70	215	75
Threonine	489	804	133	121	293	90
Serine	719	852	102	123	108	128
Glutamic acid	2627	2407	178	222	207	397
Proline	1373	587	84	330	376	50
Glycine	4175	712	150	85	462	134
Alanine	1840	1807	298	222	417	153
Valine	494	611	156	106	344	65
Methionine	0	5	19	0	0	0
Isoleucine	233	468	107	72	300	50
Leucine	571	1034	218	154	546	85
Tyrosine	44	255	128	1863	255	60
Phenylalanine	197	450	129	96	316	50
Histidine	217	122	3910	13	18	51
Lysine	625	522	233	123	522	77
Arginine	1318	264	90	194	597	77
Total	15403	10901	7541	7211	5546	2027

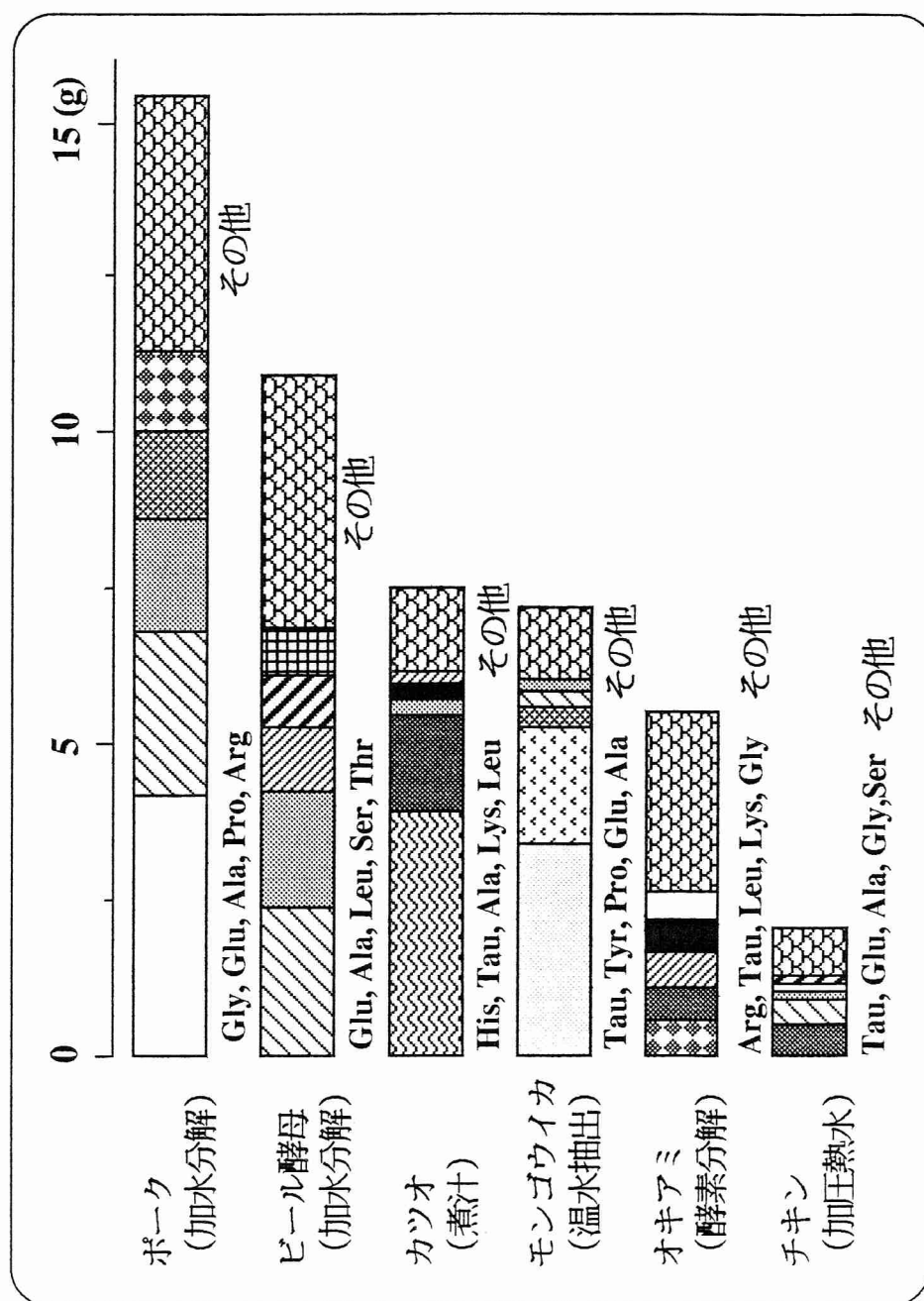


Fig. 4-3-1 天然エキス中の主要遊離アミノ酸



加水分解エキスではGlu, Ala, Leu で約50%を占めていた。一般にタンパク質を構成するアミノ酸としてはGluとAlaが最も多く、原料の種類にかかわらず両者を合わせると全アミノ酸のおよそ25-35%を占めることが多い。このようなことも考え合わせると、Gluが多いのは酸加水分解エキスに共通する特徴<sup>2, 11, 3)</sup>ということができる。カツオ煮汁エキスでは、遊離アミノ酸の半分以上がHisで構成されており、他のエキスのアミノ酸プロファイルとは著しく異なっていた。硬骨魚類のうちでも特に赤身の回遊性魚類の筋肉中では遊離アミノ酸に占める、Hisの割合が圧倒的に高いことが知られている。なかでもカツオの場合、Hisを含むジペプチドであるアンセリンやカルノシンも合わせると、この三者だけで全ニンヒドリン陽性物質の95%以上を占めるほどである。このようなことから、著しくHis濃度の高い天然エキスは、その原料としてカツオやマグロのような赤身魚を使用していることが推定できる。モンゴウイカ温水抽出エキスはTauに富み、これとTyrだけで測定した遊離アミノ酸合計量の73%にも及ぶ特異的なパターンを示していた。イカ類のエキスでは一般にPro, Tau, His, Gluなどの遊離アミノ酸が多く、この他に種類によってはArgやAlaなどが比較的高濃度に分布することが報告されている。ただTyrに関してはそれほど高いとする文献が見あたらないことから、今回のアミノ酸分析で測定されたTyrのうちには、同一保持時間に溶出するOPA反応性物質が含まれている可能性も否定できない。オキアミ酵素分解エキスはArg, Tau, Leu, Lys, Gluを中心に各種アミノ酸が万遍なく分布していたが、合計量はさほど高くなかった。これは甲殻類エキスに共通して良く見られるプロファイル<sup>90, 92)</sup>ということができ、エビ・カニ類から製造した天然エキスの遊離アミノ酸組成の特徴ということができよう。ただこのオキアミエキスの場合、遊離アミノ酸の濃度はいずれも他のエビ類と比べるとやや低く、特にGluなどでその傾向が顕著であった。最後に廃鶏エキスでは、TauとGluがおおよそ400 mgずつ分布しており、この2種類だけで全遊離アミノ酸量の44%を占めていたが、他のアミノ酸はいずれも50-150 mg程度と少なかった。

#### 第四節 個別のエキス成分濃度と $\beta$ -緩衝能の関係

エキス成分を官能基別に大きく分類すると、遊離アミノ酸、核酸関連物質、有機塩基、糖、有機酸、さらには無機成分などに分けることができるが、これらのうち糖や無機塩類を別にすると、いずれも緩衝能を有しているという共通の特性を有している。今回、品質評価のための総合的な変数として取りあげた $\beta$ -緩衝能<sup>46)</sup>は、溶液が持つ緩衝能の大きさを単位時間あたりのpH変化量の逆数で表したもので、その溶液に含まれる各電解質のpKa値の分布度数と見ることもできる。いずれにしても、試料を構成する酸および共役塩基の種類と量により規定される変数であるが、天然エキスを構成する個々のエキス成分についても、その大きさと化合物の種類・濃度の関係を検討しておく必要があると思われた。

#### 実験方法

1. 試料： 測定対象とした17種のL系列アミノ酸、カルノシン、クレアチン、クレアチニン、5'-イノシン酸(IMP)、5'-アデニル酸(AMP)、イノシン(Ino)、ヒポキサンチン(Hyp)およびトリメチルアミンオキサイド(TMAO)はいずれもすべて和光純薬製または東京化成製の特級試薬または同等以上のものを用いた。

2. 緩衝能の測定： 前述(第二章第四節)の通りである。

#### 結果および考察

1. エキス濃度と $\beta$ -緩衝能の関係： いくつかのアミノ酸やイミダゾールペプチド、あるいは核酸関連化合物は個別の水溶液では、それらの濃度と $\beta$ -緩衝能の間に直線的関係を有する<sup>71)</sup>ことが知られているが、試料中に同時に含まれる多種類の成分の濃度と $\beta$ -緩衝能との関係を調べるため、既に第二章の四節に示したように個別の試料液が示すピークのpHを調べるだけでなく、17種のアミノ酸で天然エキスの分析値通りに調製した合成エキス、および天然のエキス原液をそれぞれ数段階の濃度に希釈し、それらの $\beta$ -緩衝能曲線を調べた。水を対照として測定したときにそれらの曲線が示す面積値( $\beta$ -緩衝能の強さ)と、試料濃度の関係をFig. 4-4-1に示

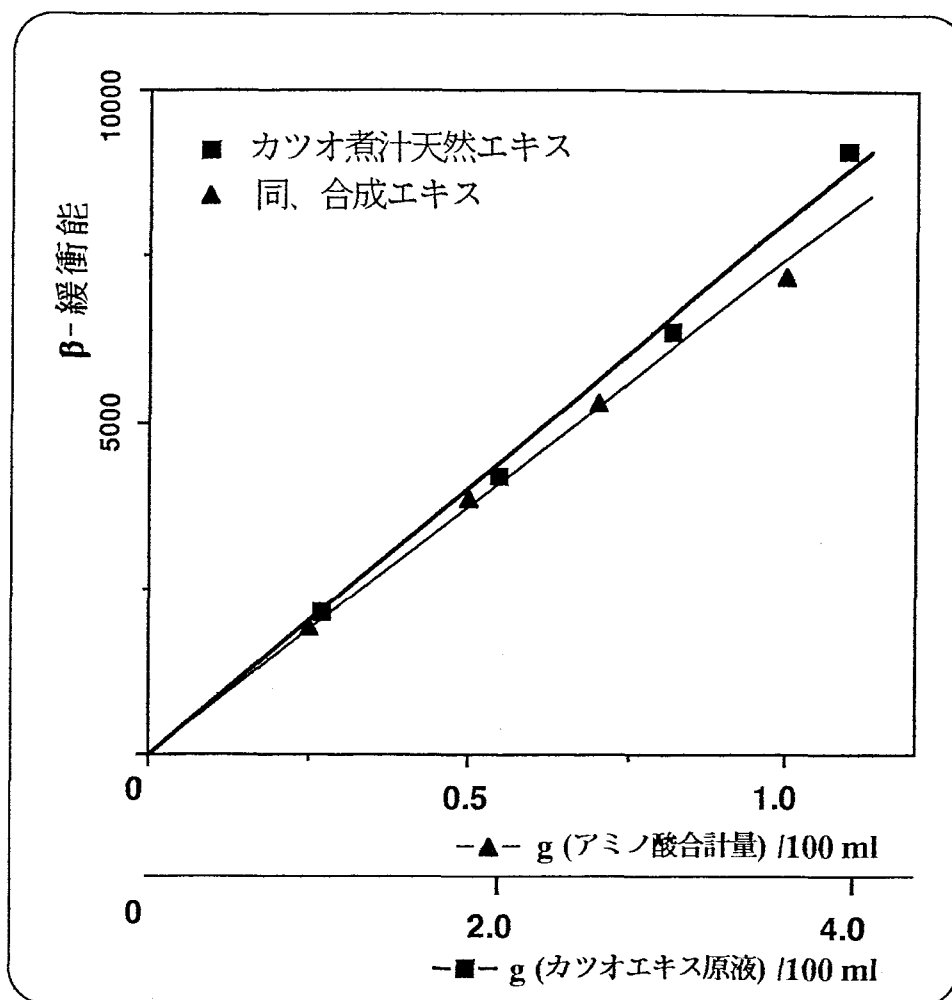


Fig. 4-4-1 試料濃度と緩衝能の関係

した。この図から十数種のアミノ酸を混合した水溶液の場合でも、それに加えてペプチドやタンパク質などを含む原液エキスのいずれの場合でも、一定の濃度範囲（アミノ酸の場合約1%）においては、それらの濃度と $\beta$ -緩衝能の強さとの間に直線的関係があることを確認した。

2. 各アミノ酸および存在が推定される含窒素化合物の $\beta$ -緩衝能：エキスにはアミノ酸を初め緩衝能を有する多種の含窒素化合物が、さまざまな濃度で分布しており、原液エキスの示す $\beta$ -緩衝能はこれらの化合物群が持つ緩衝能の総和であると推定される。このような性質を緩衝能の加成性と呼ぶ。<sup>72)</sup> これらエキス成分のうち、アミノ酸や有機酸については既に第二章のTable 2-4-2に記載したので、ここでは醤油や食酢には余り多く含まれず、むしろ天然エキスを主に分布するその他の緩衝能を有する成分について述べる。核酸関連物質のうちIMPとその分解物であるInoは、Table 4-4-1に示したとおりHupに由来する共通のピーク(pH 8.9)を持ち、ヌクレオチドのIMPはそのほかにリン酸に由来するピーク(pH 6.2)を持つことが、AMPの緩衝能曲線との比較から分かった。構成アミノ酸の一つにHisを持つジペプチドのカルノシンは、IMPとほぼ同じpH領域に緩衝能を持っていた。今回測定を行わなかった同じジペプチドのアンセリンは鶏肉や鮭鱒類に多く分布するが、須山、清水の報告<sup>91)</sup>からカルノシンと全く同じpH領域に緩衝能を持つことが知られている。また、TMAO<sup>93)</sup>、クレアチニン、クレアチンはそれぞれ pH 4.6、4.7、2.5 付近に緩衝能を有していた。

## 第五節 試料中の遊離アミノ酸、ペプチド類および水溶性タンパク質のエキス緩衝能への寄与の割合

天然エキス中にも一定の割合で含まれている水溶性タンパク質はエキスの味には直接関係しないが、「こく」、「濃厚感の付与」などに効果がある<sup>94-96)</sup>とされており、調味料として評価する際には考慮の対象とする必要がある。そこで本節では、天然エキスを除

Table 4-4-1 核酸関連物質などが緩衝能曲線で示すピークのpH

化 合 物	pH	化 合 物	pH
5'-Adenylic acid	3.6	Creatine	2.5
5'-Inosinic acid	6.2	Trimethylamine oxide	4.6
Inosine	8.7	Creatinine	4.7
Hypoxanthine	8.9	Carnosine	6.5
			9.3

タンパク・脱脂して調製した試料と、エキスのものの $\beta$ -緩衝能を比較し、低分子量水溶性タンパク質の酸性、中性、塩基性各領域における緩衝能力の違いを調べた。また、天然エキスに含まれる遊離アミノ酸の組成を分析し、その結果に基づいてアミノ酸などの純品で調製した合成エキスの $\beta$ -緩衝能も測定し、それらがエキスの緩衝能にどのような割合で寄与しているかも調べた。

## 実験方法

1. 試料：　　ここで取り上げた天然エキス6種類の中に含まれるアミノ酸の種類と濃度は、第三節のTable 4-3-2 に示した。それらの分析結果に基づいて、第四節の試料および実験方法に記載した17種のアミノ酸純品で合成エキスを調製した。ただし原液エキスと同じ組成のままでは濃厚過ぎて、 $\beta$ -緩衝能曲線の測定実験に供試することが困難なので、実際には適宜希釈して測定した。
2.  $\beta$ -緩衝能の測定：　第二章第四節に前述のとおりである。

## 結果および考察

1. 17種アミノ酸から調製した合成エキスの $\beta$ -緩衝能：　緩衝能を持つ物質の緩衝能の大きさはそのモル数に比例し、かつエキスのように多成分からなる複雑な系の示す $\beta$ -緩衝能は加性を持つので、その中に含まれるアミノ酸など個々の成分が持つ緩衝能の総和に等しいと考えられる。そこでこれを確認するため、Table 4-5-1 に示すように個別のアミノ酸が示す緩衝能の大きさを、原液エキス中に含まれる各アミノ酸の濃度に応じて積算し、それらの合計値を合成エキスの $\beta$ -緩衝能の値と比較した。その結果、計算により求めた $\beta$ -緩衝能の値と、実際に17種のアミノ酸から調製した合成エキスの示した値とはきわめて良く（差： $+3.6 \sim -6.9\%$ ）一致し、エキスの緩衝能の大きさと、エキスを構成するアミノ酸の組成との間には密接な関連のあることが分かった。また同時に、この表からカツオ煮汁エキスではHisが、モンゴウイカ温水抽出エキスではTauが、それぞれ遊離アミノ酸が与える緩衝能の約50%を占めていることも明らかになった。Tau、Hisはいずれも甲殻類のカニ肉のなかには多量に分布するものの、呈味上の役割は果たしていない

Table 4-5-1 モル数で表したエキスのアミノ酸組成と、個々のアミノ酸の合成エキス緩衝能への寄与率

	分子量	各エキスのアミノ酸組成 (mmol/100 g)							個々のアミノ酸の合成エキス緩衝能への寄与率 ( $\times 10^2 = \text{百分率}$ )				
		ポーク	酵母	カツオ	イカ	オキアミ	チキン	ポーク	酵母	カツオ	イカ	オキアミ	チキン
Tau	125.2	0.343	0.000	12.165	27.292	4.553	3.874	0.0023	0.0000	0.2209	0.5079	0.1008	0.2309
Asp	133.1	3.291	0.008	0.624	0.526	1.615	0.563	0.0224	0.0001	0.0113	0.0098	0.0358	0.0336
Thr	119.1	4.106	6.751	1.117	1.016	2.460	0.756	0.0280	0.0716	0.0203	0.0189	0.0545	0.0451
Ser	89.1	8.070	9.562	1.145	1.380	1.212	1.437	0.0550	0.1015	0.0208	0.0257	0.0268	0.0856
Glu	147.1	17.859	16.363	1.210	1.509	1.407	2.699	0.1216	0.1736	0.0220	0.0281	0.0312	0.1608
Pro	115.1	11.929	5.100	0.730	2.867	3.267	0.434	0.0812	0.0541	0.0133	0.0533	0.0723	0.0259
Gly	75.1	55.593	9.481	1.997	1.132	6.152	1.784	0.3786	0.1006	0.0363	0.0211	0.1361	0.1063
Ala	89.1	20.651	20.281	3.345	2.492	4.680	1.717	0.1406	0.2153	0.0608	0.0464	0.1036	0.1023
Val	117.2	4.215	5.213	1.331	0.904	2.935	0.555	0.0287	0.0553	0.0242	0.0168	0.0650	0.0331
Met	149.2	0.000	0.034	0.127	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0004	0.0023	0.0000	0.0000	0.0000
Ile	131.2	1.776	3.567	0.816	0.549	2.287	0.381	0.0121	0.0378	0.0148	0.0102	0.0506	0.0227
Leu	131.2	4.352	7.881	1.662	1.174	4.162	0.648	0.0296	0.0836	0.0302	0.0218	0.0922	0.0386
Tyr	181.2	0.243	1.407	0.706	10.281	1.407	0.331	0.0017	0.0149	0.0128	0.1913	0.0312	0.0197
Phe	165.2	1.192	2.724	0.781	0.581	1.913	0.303	0.0081	0.0289	0.0142	0.0108	0.0424	0.0181
His	155.2	1.398	0.786	25.193	0.084	0.116	0.329	0.0095	0.0083	0.4574	0.0016	0.0026	0.0196
Lys	146.2	4.275	3.570	1.594	0.841	3.570	0.527	0.0291	0.0379	0.0290	0.0156	0.0790	0.0314
Arg	174.2	7.566	1.515	0.517	1.114	3.427	0.442	0.0515	0.0161	0.0094	0.0207	0.0759	0.0263
合計	—	146.859	94.243	55.060	53.742	45.163	16.780	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

と報告<sup>94)</sup>されている。しかし、須山らがキハダマグロの緩衝能に対するHisの寄与について考察しているように、Hisそのものには味がなくとも、Hisの持つ緩衝能の大きさが他成分の呈味性を増強している<sup>95, 96)</sup>ことは十分考えられる。

## 2. ペプチド類および水溶性タンパク質の $\beta$ -緩衝能への寄与:

供試した6種類の①原液エキス、②除タンパク脱脂試料、③合成エキスをいずれも、原液エキス3%相当濃度(個々のアミノ酸の濃度は①~③のいずれの試料においても等しい)に調製し、 $\beta$ -緩衝能を測定した。これらの曲線をそれぞれ試料別に、同一の図上に整理したものをFig. 4-5-1に示す。これらの図に描かれた4本の曲線は上からそれぞれ上記3種の試料および対照としての水の $\beta$ -緩衝能曲線を示しており、それらによって囲まれた三つの図形の面積は、上側から順にそれぞれ水溶性タンパク質、オリゴペプチドなどアミノ酸以外の低分子水溶性化合物、および遊離アミノ酸の3種の化合物群が持つ緩衝能の大きさを表している。それらの緩衝能の各群ごとの割合をTable 4-5-2 およびFig. 4-5-2に示す。Fig. 4-5-1における $\beta$ -緩衝能の分布をpHの領域別に見てみると、水溶性タンパク質はオキアミ酵素分解エキスを除いてほとんどの試料で主に酸性側に分布しており、オリゴペプチドなどアミノ酸以外の水溶性の低分子化合物は、ボーク加水分解エキス以外のすべての供試試料でpHのほぼ全領域に分布していることが分かる。また遊離アミノ酸はカツオ煮汁エキス以外のエキスでは、主に塩基性側に緩衝能のピークがあるという特徴が観察された。これはカツオ煮汁エキスに含まれる遊離アミノ酸には、Asp、Gluなどの酸性アミノ酸の割合が多いことと良く一致する。

3.  $\beta$ -緩衝能曲線の特徴とそれらに含まれるアミノ酸組成、ならびに味などの官能評価との関連性: Fig. 4-5-1に示された緩衝能曲線と官能評価などとの関連性から、 $\beta$ -緩衝能曲線の品質評価指標としての有用性について、総合的な検討を行った。まずボーク加水分解エキスでは、3本の曲線の形状はほとんど違いがなく、しかも遊離アミノ酸がその大半を占めていた。このことは原料中のタン



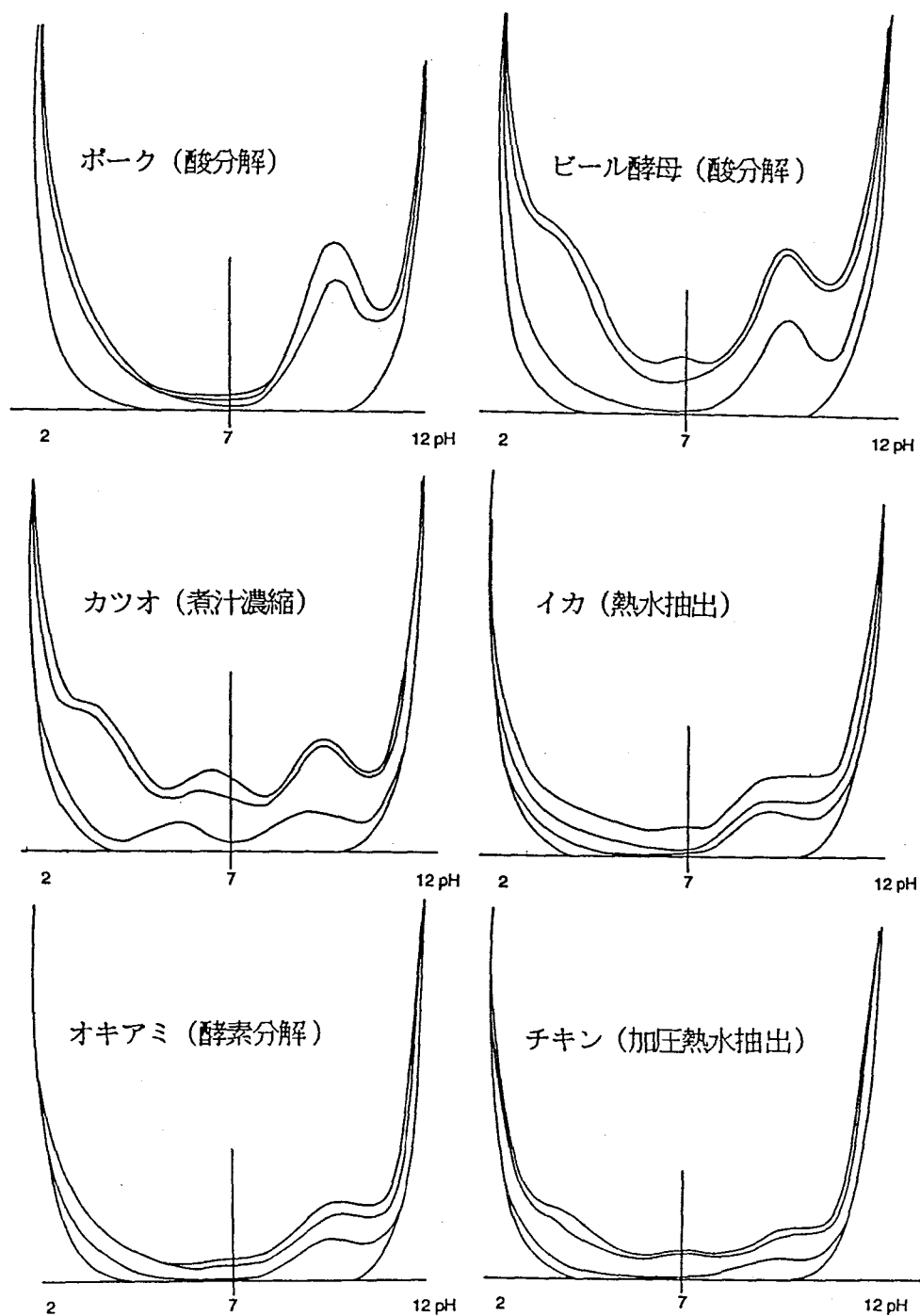


Fig. 4-5-1 数種天然エキスの $\beta$ -緩衝能曲線

各曲線は上より、1) 天然エキス、2) 除タンパクエキス、  
3) アミノ酸合成エキス、4) 対照の水を示す。

Table 4-5-2. 水溶性タンパク質、ペプチド、アミノ酸画分の緩衝能が総緩衝能に占める割合 (%)

	ポーク	ビール酵母	カツオ	イカ	オキアミ	チキン
低分子水溶性タンパク画分	6	13	14	43	15	21
ペプチド+その他のエキス成分	13	56	63	27	52	63
遊離アミノ酸画分	81	31	23	30	33	16

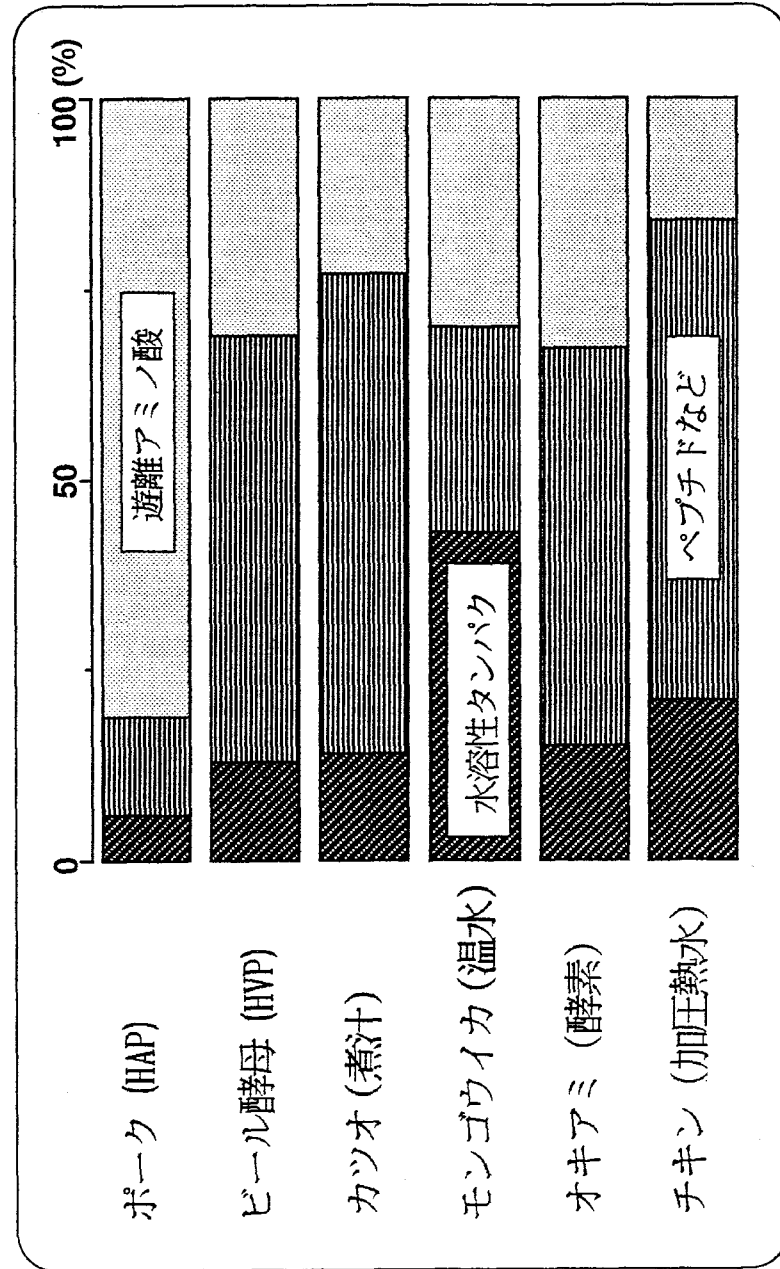


Fig. 4-5-2  $\beta$  ー緩衝能から見た天然エキスの組成

パク質がペプチドの段階に止まらず、アミノ酸にまでほぼ完全に分解されていることを示している。また、ビール酵母は細胞膜が丈夫なため、酵母エキスの製造に当たっては一般に自己消化法によることが多いが、本試料は塩酸加水分解によって製造されたものである。Table 4-5-2 から分かるように、水溶性タンパク質の緩衝能に由来する面積は13 %ときわめて小さいことから、タンパク質の分解はほぼ完全であるが、本エキスはアミノ酸(31 %)よりも、むしろ核酸関連物質やペプチドなどのアミノ酸以外の低分子水溶性成分(56 %)を多く含むことが分かる。これらの結果から、本節で取り上げたような $\beta$ -緩衝能曲線の利用の仕方は、原料中に含まれるタンパク質の分解のタイプや程度の推定に有用であると思われる。カツオ煮汁エキスの場合も3成分群の $\beta$ -緩衝能に対する寄与の割合は、ビール酵母加水分解エキスと似ていることがTable 4-5-2 から明らかであるが、中性付近にペプチドなどに由来する緩衝能がはっきり認められた点で異なっていた。これはカツオに多く含まれ、そのpH領域に緩衝能を持つカルノシン、アンセリンやIMPの影響<sup>71)</sup>であると思われる。またこのアミノ酸合成エキスの酸性領域で特異的に観察された緩衝能のピークが、カツオ筋肉に著量含有される遊離Hisによるものであることは、Table 4-5-1 に示した結果から明らかに読み取ることができる。モンゴウイカ温水抽出エキスは水溶性タンパク質(43 %)と遊離アミノ酸(30 %)の2群の緩衝能が大きく、アミノ酸以外の低分子成分が少ない点で、他の抽出型天然エキスと異なっていた。その合成エキスが塩基性側で示した大きなピークは全遊離アミノ酸量の約半分におよぶTauによるもので、軟体類エキスの特徴<sup>90)</sup>の一つであるといえよう。なお遊離アミノ酸の26 %を占めるTauの影響については、酸性水に対するその溶解度が極端に低いことから、実際の $\beta$ -緩衝能測定やその効果についての考察ができなかった。オキアミ酵素分解エキスでは、水溶性タンパクに由来する緩衝能は塩基性領域で観察されただけである。これはオキアミが持つ極めて強いタンパク分解酵素による自己消化の結果と思われるが、本実験の結果だけからではどのような構成成分を含むのかは明らかでない。チキンエキスはTable 4-5-2 に示すように、ペプチドなどに由来する $\beta$ -緩衝能の割合が63 %と、供試した6検体試

料中ではカツオ煮汁エキスと並び最も大きかった。このエキスを白湯で希釈し、スープとして飲んでみると、それ自身にはほとんど味がないが、野菜や肉など他の材料と併用すると、他の原材料の味に濃厚感やこくを与えることが分かる。これは鶏肉にも多く含まれるアンセリンやカルノシンの緩衝能<sup>91), 95)</sup>によるところが大きいのではないかと思われた。

## 総 括

以上のことから、 $\beta$ -緩衝能の測定だけでエキス中に含有されるすべての成分の状況が把握できるわけではないが、製造法や原料などについてある程度の情報が与えられている場合には、第二節に述べたように $\beta$ -緩衝能曲線の最大ピークのpH領域から次のことが推定できる。1) 動物性原料から製造したエキスのうち、最大ピークが塩基性側にあるものは塩酸加水分解法により、また、酸性側にあるものは熱水抽出法により作られていること、2) 水産物より製造した熱水抽出エキスのうち、最大ピークが塩基性側にあるものは、原料としては甲殻類や軟体類を、また酸性側にあるものは魚類を用いて製造していること、3) 酵母を原料とするエキスの場合、最大ピークが塩基性側にあるものは製造法が酵素分解（自己消化を含む）法、また酸性側にあるものは塩酸加水分解法によっていることなど、製造法や原料の違いによりいくつかのグループに分類可能であることが分かった。また、由来がはっきりしない場合でも次のような二、三の点は推定できる。つまり、① $\beta$ -緩衝能曲線で塩基性領域にのみピークを示すエキスは、原料の分解がほぼ完全で、中性遊離アミノ酸を多量に含むこと、②中性付近にもピークを持つエキスは原料が魚類の場合、His やジペプチド、核酸関連物質を著量含むこと、③酸性領域のピークが全緩衝能の半分程度を占めるエキスは、アミノ酸以外の低分子水溶性成分を多く含み、呈味性にはやや乏しいものの、調味料としては『こく』や『のび』を与えることなどが明らかになった。

以上のことから、 $\beta$ -緩衝能の測定は天然エキス類の品質評価指標として有用であることを示すことができた。

## 第五章 天然調味料中の変異原性

食品中に含まれる変異原物質に関する研究はこれまで主に加熱調理食品<sup>97-112)</sup>を対象に行われており、その過程で抗変異原性、抗腫瘍性<sup>113-117)</sup>もいくつか見出されている。本研究で取り上げた天然調味料のうちでも特に塩酸加水分解エキ스는、遊離アミノ酸の収率に優れ、呈味力も強いためかなりの食品に配合されている。しかし高温での塩酸分解は一群のハロゲン化化合物<sup>18)</sup>を生じ、その多くは変異原性を有している<sup>118)</sup>ため、最近では調味料業界の深刻な問題<sup>119)</sup>となっている。また伝統的調味料の醤油でも、消化器官内で亜硝酸と接触した場合のモデル実験において、一定の変異原性を発現することが報告<sup>20)</sup>されている。一方では、醤油そのものの変異原性を公定法であるエイムス法で測定したところ、確かにコロニーは出現するが、そのかなりの部分は試料中のヒスチジンによるもので、その濃度から計算すると醤油自体には変異原性はないという文献<sup>120)</sup>もある。天然エキスも醤油も、ともに今日広く使われている調味料の一つであり、それらの個人別累積使用量を考慮すると、そこに含まれる変異原物質は可能な限り低く抑えられる<sup>18, 19)</sup>ことが望ましい。そこで本章では、醤油と天然エキ스에含まれる変異原性について調べるため、まずこれらの調味料を試料としたときの最適条件の検討を行い、続いて本研究のために収集した醤油と天然調味料、合計約50検体について実際に測定を行った。

### 第一節 復帰変異試験法による醤油の変異原性の検討

いままでに変異原性試験法は、大きく分けても *in vitro*系では、a)細菌を用いる遺伝子突然変異試験 (Gene Mutation Test)、b)哺乳動物培養細胞を用いる染色体異常誘発試験 (Chromosome Aberration Test)、c)枯草菌を用いるDNA修復試験、d)酵母または糸状菌を用いる突然変異試験法、e)哺乳動物培養細胞を用いる遺伝子突然変異試験法 (Somatic Cell Mutation)、f)培養細胞を用いる姉妹染色分体交換 (SCE)、g)培養細胞を用いる不定期 DNA合成

(UDS) 試験、h)培養細胞を用いる細胞形態変換試験 (Cell Transformation) など、また *in vivo* 試験系では、a)昆虫類を用いる試験系、b)げっ歯類を用いる骨髓細胞染色体異常試験 (Bone Marrow Cytogenetics)、c)げっ歯類を用いる小核試験 (Micronucleus Test)、d)げっ歯類を用いる優性致死試験 (Dominant Lethal Test) e)生殖細胞類染色体異常ならびに精子形態異常試験 (Sperm Abnormality Test)、f)マウスを用いる特定座位法 (Specific Locus test) およびスポット法 (Spot Test) など十数種があり、更に細く分けると百種類以上もあると言われている。その中でも復帰変異法であるエイムス法<sup>22)</sup> は、用いているサルモネラ菌が、細胞膜の周りに存在する糖脂質を合成できないためにいろいろな物質を細胞の中に自由に取り込むことができ、しかも薬物透過性が増大 (膜変異 *rf*a 特性) していることと、試験物質の代謝活性化物の変異原性を容易にプレート上で検出できることなど優れた特長を有しているため、世界中で最も広く使われている。しかし、使用しているTA98、TA100 などの変異株は、いずれもHis 要求性株であるため、供試する試料中にHis が存在すると正常な試験を妨害することになる。そこで本節ではまず、試験系中にHis が混在すると変異コロニー数がどのように変化するのかを調べた。続いて醤油数検体を試料に選び、変異原性を有する三環以上の環式化合物に対して特異的に高い吸着能力を持つ『ブルーレーヨン』を用いる抽出法<sup>121)-123)</sup> と、『エキストレルート』固相抽出法で試料溶液の His を吸着除去する方法の二つを試みた。

## 実験方法

### 1. 試薬および試験菌の調製：

① Vogel-Bonner 最少培地王 (10倍濃度の原液)：組成は次によるものとし、この順に精製水に溶解して1ℓに定容した。各試薬は完全に溶解してから、次のものを加えるよう注意した。これを高圧蒸気滅菌により 121℃、20分滅菌した後、冷蔵庫に保存した。[硫酸マグネシウム7水塩 (2 g)、クエン酸1水塩 (20 g)、リン酸ニカリウム無水塩 (100g)、リン酸水素アンモニウムナトリウム4水塩 (35g) ]

② 0.2Mナトリウムーリン酸緩衝液(pH7.4) : 次の2種類の溶液を混合し、pH7.4の溶液を調製する。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (71.6g/l) 810 ml

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (31.2g/l) 190ml

この混合液を蒸留水で希釈して、0.1Mおよび0.015Mナトリウムーリン酸緩衝液を調製し、高圧蒸気滅菌した後、冷蔵庫に保存した。

③ 最少グルコース寒天平板培地(プレート)の作成: 1ℓの最少グルコース寒天培地は次のように調製した。寒天15g、Vogel-Bonner最少培地E(10倍濃度の原液)100 ml、グルコース20 gをデュラン瓶に入れ、精製水を加えそれぞれ600 ml、200 ml、200 mlに定容後、121℃で20分間高圧蒸気滅菌した。約60℃まで放冷後、分注器で25mlずつγ線滅菌したプラスチックシャーレに分注し、水平に放置して冷却固化させた。固まってから上下を転倒し、段ボール箱に収容して、室温に4週間ほど放置し、余分の水分を蒸発させてから試験に用いた。

④ S9の調製: 7週令のSD系ラット(雄)に体重1Kgあたり、ポリクロルビフェニル(PCB)500 mgを1日1回、3日間連続して腹腔内投与し、最終投与後1日間絶食させ、5日目に延髄切断により屠殺した。腹膜を切らないように開腹した後、アルコールで腹膜を消毒し、続いて滅菌済器具で腹膜を開いた。次に胸腔を開き、肝臓の大静脈を鉗で切断し、続いて腹腔側の門脈から冷却生理食塩水を10~20 ml注入して灌流し、肝臓中の血液を可能な限り除いた後、無菌的に肝臓を摘出した。肝臓は細切後、氷冷下で3倍量の0.15 M塩化カリウム溶液とともにテフロンホモジナイザーで磨砕し、0℃、9000×Gで20分間遠心分離し、上澄液(S9)を分離した。S9は小型のポリエチレン製バイアル(エッペンドルフ製、1.5 ml)内で、ドライアイスを用いて急速凍結し、使用直前まで-80℃で保存した。

⑤ Cofactorの調製: 市販Cofactor(オリエンタル酵母製)の1バイアル中の各成分の含量は、次の通りである。[ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (16.3 mg)、KCl (24.6mg)、G-6-P(24.6mg)、NADPH (36.2mg)、NADH (30.5mg)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (119.6mg)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (24.7mg)]  
実際に調製するときは1バイアルに精製水を9 ml入れて溶解後、γ



線滅菌済メンブランフィルター（コーニング社製シリンジフィルター、孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ）で濾過滅菌した。

⑥ S 9 mix の調製： S 9 1 ml に Gcfactor を 9 ml 加え、使用するまで氷水中に保存した。

⑦ ソフトアガーの調製： 寒天、塩化ナトリウム、精製水を 6:5:1000 の割合で調製し、121  $^{\circ}\text{C}$  で 20 分間高圧蒸気滅菌した。約 60  $^{\circ}\text{C}$  まで放冷後、これにあらかじめ濾過滅菌し、冷蔵庫に保存しておいた 0.5mM ビオチン-His 水溶液を 100 ml 加え、ホットプレートの上で保温しながら試験に用いた。

⑧ テスト菌株の前培養および菌液の濃縮： ニュートリエントブロス (Oxoid 社製、No. 2) 0.8 g を精製水で 100 ml に定容したものを綿栓付き 300 ml の三角フラスコに入れ、高圧蒸気滅菌して室温まで放冷後、これに -80  $^{\circ}\text{C}$  で凍結保存しておいた TA98 菌懸濁液を解凍して 200  $\mu\text{l}$  を加え、37  $^{\circ}\text{C}$  で 13 時間振盪培養した。この菌液を高圧蒸気滅菌したスクリーキャップ付きポリエチレン製遠沈管に入れ、4  $^{\circ}\text{C}$ 、9000  $\times$  G で 20 分間遠心分離して菌を沈殿させたのち上澄液を捨て、1/10 量の 0.015M リン酸ナトリウム緩衝液に再懸濁し、10 倍濃度の菌懸濁液を調製した。使用する直前まで氷水中に保存した。

2. マイクロサスペンション (MS) 法による変異原性の測定： 公定法であるプレインキュベーション法と、Kado ら<sup>125)</sup> によって最近報告された Ames 法の高感度改良変異原性試験法<sup>126), 127)</sup> である MS 法の操作手順を比較のため一括して Fig 5-1-1 に示したが、今回の実験はすべて MS 法を用いた。この方法は、菌の濃縮とインキュベーションタイムの延長が主な変更点で、操作に関しては公定法のプレインキュベーション法と大差がない。しかし、従来法と比べて 10-50 倍程度高感度であるほか、供試する試料が少ないという特長がある。また、S 9 や Gcfactor など高価な試薬類の使用量が、これまでの数分の 1 以下程度で済む利点も兼ね備えている。

3. MS 法の結果に及ぼすヒスチジン (His) 濃度の影響の測定： 試験系の中に含まれる His 量を通常の濃度 (0.0909  $\mu\text{mol/plate}$ ) の他、その濃度の約 8、15、35 倍に相当する 0.7159  $\mu\text{mol}$ 、1.3409  $\mu\text{mol}$

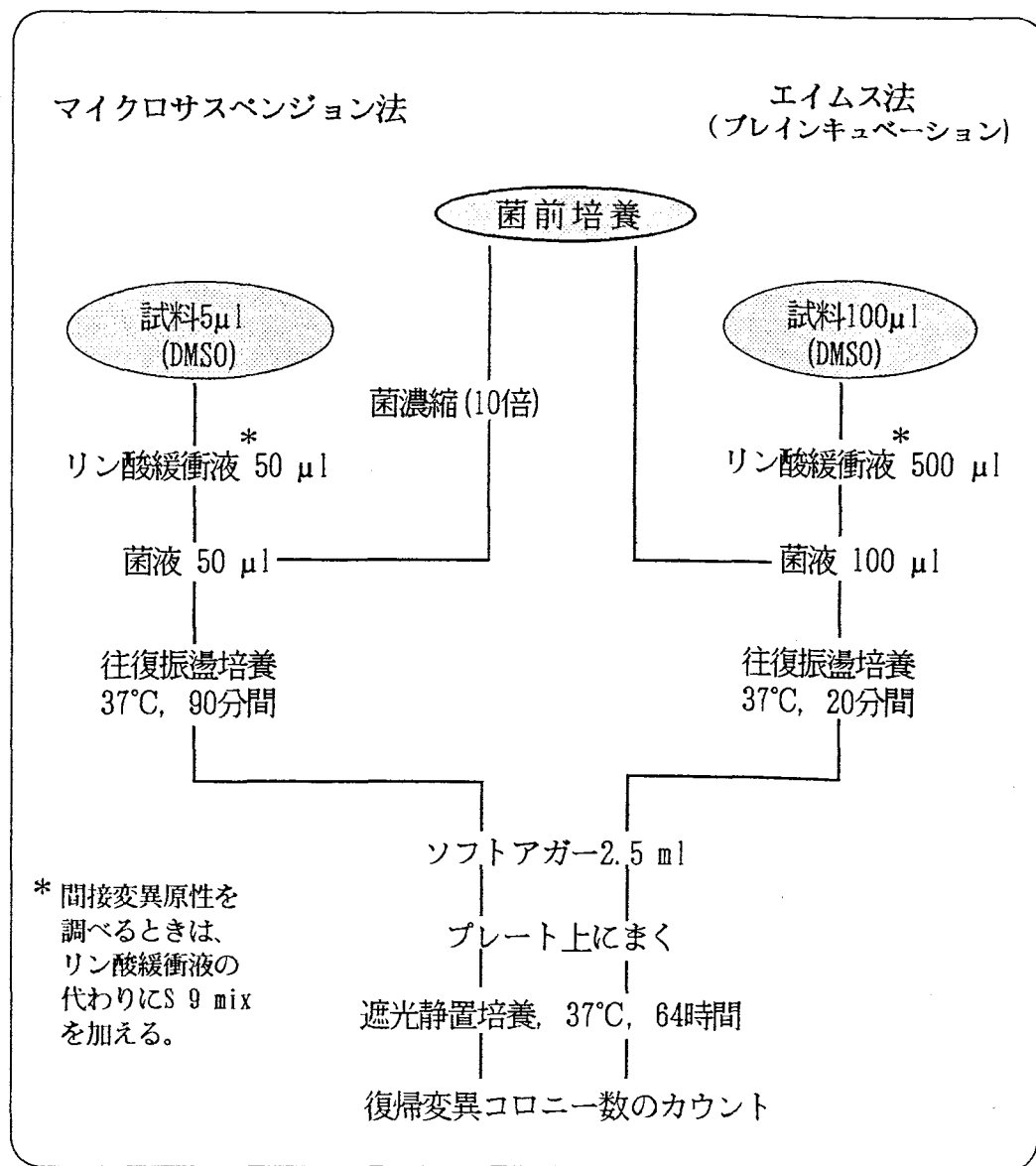


Fig. 5-1-1 復帰変異試験法の操作手順

および 3.2159  $\mu\text{mol}$  を添加して試験を行った。また同時にこれらの条件下で、変異原物質 AF-2 を 4 段階の濃度 (0.125 ~ 10 ng/プレート) で菌液と混合して供試し、そのとき生じる復帰変異コロニー数の変化を調べた。

#### 4. 試料の前処理:

1) 『ブルーレーヨン』抽出法; 醤油 40ml に精製水 160 ml および市販ブルーレーヨン 0.5 g を加え、往復振盪機で 4 時間連続抽出した。ブルーレーヨンを取り出して精製水で十分に洗い、濾紙などで水分を除いた後、メタノール: 濃アンモニア水 (50:1) 70ml による溶出操作 (往復振盪、30分) を三角フラスコ中で 2 回繰り返した。2 回分の溶出液を合わせて減圧下で乾固させた後、その残渣を 1 ml のジメチルスルホキシド (DMSO) <sup>(24)</sup> に溶かし、変異原性試験用試料にした。

2) 『エキストレルート』固相抽出法; 醤油 60ml をエキストレルートカラム (Merck 社製、担体 40g 充填カラム 40 × 300mm) に注入、吸着させて 10 分間放置後、ジエチルエーテル 500 ml でゆっくり溶出させた。その溶出液に 2 g の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、減圧下で溶媒を留去して乾固させた後、その残渣を DMSO 1 ml に溶かし、変異原性試験用試料にした。

#### 結果および考察

1. MS法の結果に及ぼすヒスチジン (His) 濃度の影響: まず初めに変異原物質を全く含まない場合のコロニー数 (対照値、自然復帰コロニーのみ) を見ると、原報で試験系に加えるように指示されている微量の His (0.0909  $\mu\text{mol}/\text{plate}$ ) を約 8 倍に増したとき、Fig. 5-1-2 の上段に示したように生じたコロニー数 (自然復帰コロニーと His により生長したコロニーの両者を含む) は約 3 倍に、15 倍量を添加すると約 5 倍に、また 35 倍量を添加するともはや計測不能なまでに増加した。次に同じ Fig. 5-1-2 の下段に、これらのプレートに変異原物質の AF-2 を 4 段階の濃度で添加した場合に、生じた復帰変異コロニー数を示した。横軸は試料の AF-2 濃度を、縦軸はそのとき生じた変異コロニー数を示している。各点を結んだ 3 本の線 × 1、

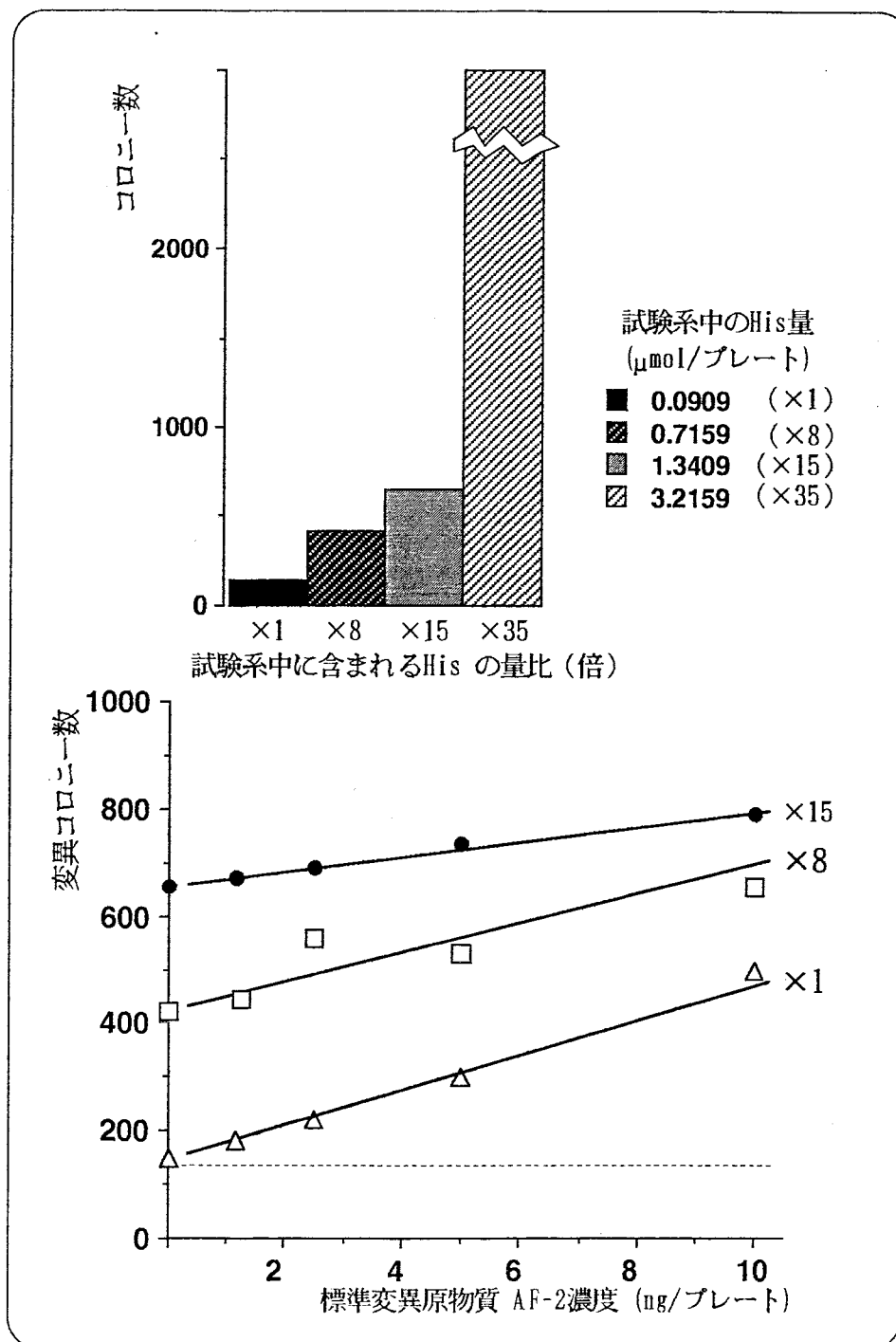


Fig. 5-1-2 変異コロニー数に及ぼすHis量の影響

×8、×15は、下から×1;原報に記載された微量のHis (0.0909  $\mu\text{mol}/\text{plate}$ ) のみを含むプレート上で観察された復帰変異コロニー数、×8;その8倍量、×15;15倍量をそれぞれ含むプレート上で、各濃度のAF-2を供試したときに観察された復帰変異コロニー数の変化を示している。また最下段の破線は、対照の自然復帰コロニー数を表している。これにより、×1では出現する復帰変異コロニー数は変異原物質(AF-2)濃度の増加とほぼ比例関係にあるが、×8と×15の場合は、試料中のHis量が増すにつれてAF-2濃度とコロニー数の間の比例関係が失われていくことがわかった。これまで広く用いられてきた公定法のブレインキュベーション法ではプレート1枚について試料液を100  $\mu\text{l}$  供試するが、醤油100  $\mu\text{l}$  中には平均してHisを110  $\mu\text{g}$  (0.71  $\mu\text{mol}$ ) 含むので、Fig. 5-1-1の下段の×8の場合にはほぼ相当する。したがって醤油中の変異原性の強さを正確に測定するには、まずHisを除去するための何らかの前処理操作が必要であることが明らかになった。

2. MS法で測定した前処理済醤油中の変異原性： 一般に変異原性試験では、変異コロニー数が対照値の2倍以上のときに陽性、1.5倍以上のとき疑陽性と判定するが、前述の二つの方法で処理した醤油をマイクロサスペンション法にかけたところ、Table 5-1-1 に示したようにいずれの試料でも陰性であった。なお参考のため、供試した5検体のうち1検体の量作用曲線をFig. 5-1-3 に示した。この図から、測定値はいずれも対照値の1.5倍に達しないことが分かった。

この結果は①醤油中には変異原物質が全くない、②ここで用いた抽出法ではヒスチジンは除けるが、変異原物質もまた除かれてしまう、あるいは③復帰変異法では検出しにくい変異原物質がある、のいずれかであると考えられた。従って、醤油中の変異原性を測定するためには、食品の常在成分であるヒスチジンが混在しても測定可能な、調味料の検定に適した新しい変異原性試験条件を設定する必要があると判断された。

Table 5-1-1 前処理醬油試料中の復帰変異試験法による  
変異原性の強さ

試料番号	ブルーレーヨン		エキストレルト	
	S9+	S9-	S9+	S9-
C-1	-	-	-	-
K-8	-	-	-	-
J-3	-	-	-	-
J-6	-	-	-	-
J-9	-	-	-	-

変異原性の判定：対照の1.5倍未満、陰性（-）

対照の1.5-2倍、疑陽性（±）

対照の2倍以上、陽性（+）

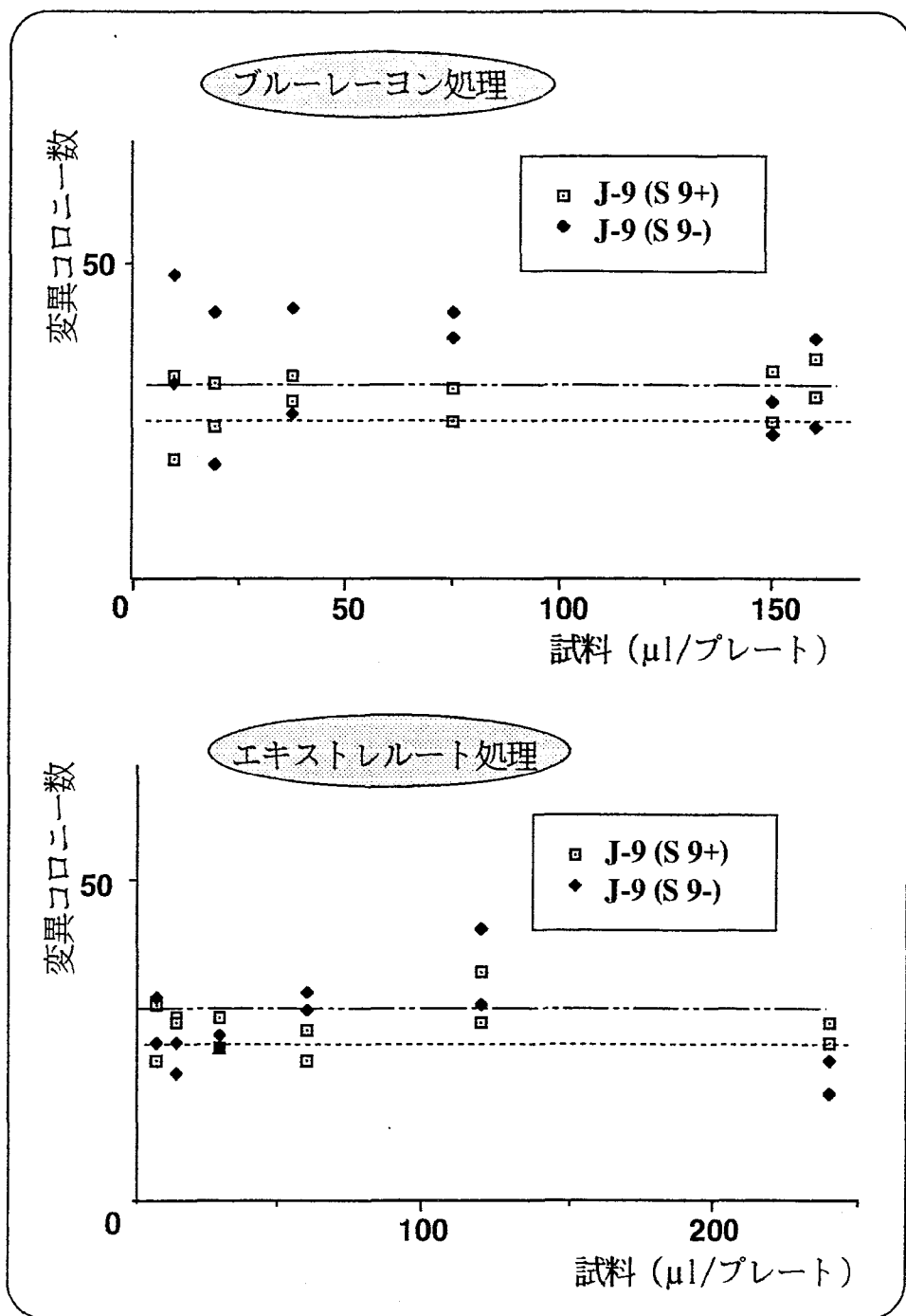


Fig. 5-1-3 復帰変異法による前処理済醤油中の変異原性

対照のコロニー数： ——— S 9+  
 - - - - - S 9-

## 第二節 前進突然変異試験法による醤油中の変異原性の評価

公定法のエイムス法は、サルモネラ菌のヒスチジン要求性変異株が、変異原物質によりDNA上の塩基配列に変化を受け、ヒスチジン非要求性の野生株タイプに戻る現象を利用する、いわゆる復帰変異試験法である。本法は遺伝子内の特定部分に変異原物質が作用したときに限って突然変異が検出できることから、変異原物質の種類に対する検出幅が狭いという欠点がある。これに対して、薬剤耐性を獲得するなどの前進突然変異 (Forward Mutation、以下FM法と略記する) は、自然界で見られる一般の突然変異と同じタイプの変異であり、その種類や標的遺伝子が多いため、変異原物質に対する検出可能領域が広くなる特長を有している。しかしこの方法は変異を起こした菌株と未変異株を識別するための薬剤を必要とし、しかもその種類と濃度設定が極めて狭い領域に限定されるという困難があった。本研究では、大気中や環境水中の微量の変異原物質検索に適するとされているTM677菌株<sup>128)</sup>を用いるFM法を、調味料中の変異原物質の測定に適用することを試みた。この方法は、MITのScopeckらが開発<sup>23, 24)</sup>したもので、8-アザグアニン(8-AG)抵抗性に優れているTA1535株を選び出し、更に変異原物質検出感度を高めるためにTA2000株のプラスミド(pKM101)を導入したTM 677株を採用している。本法は塩基対置換型、およびフレームシフト型の両タイプの変異原物質の検出が可能で、かつ検出感度もAmes法で用いるTA 98およびTA100菌株とほぼ同等であると報告<sup>128)</sup>されている。また微量の変異原性の検出に優れているだけでなく、試料中にヒスチジンがあっても影響を受けないので、いくつかの条件を改良すれば本研究の目的に叶った方法であると考えられた。

### 実験方法：

#### 1. 試薬および試験菌の調製：

① Vogel-Bonner 最少培地E (10倍濃度の原液)： 前節のMS法の場合と同じである。

② 最少グルコース寒天平板培地： 1回のプレート調製に当たっては約400枚分の培地(10ℓ)を調製した。Vogel-Bonner最少培地



E 1ℓ、寒天60 g、グルコース 200 gを個別に、適当な大きさのデュラン瓶に入れ、精製水を加えてそれぞれ2.02ℓ、5.8 ℓ、2 ℓに定容し、120 ℃で20分間高圧蒸気滅菌した。約60℃まで放冷後、高圧蒸気滅菌済の20% クエン酸溶液 80 mlと濾過滅菌済の0.5mM d-ビオチン溶液 100mlを加え、10ℓとした。これを約3ℓずつ滅菌済高速寒天分注器（ミクロ社製、Mic-Agar、Mic-50S）に移し、γ線滅菌済プラスチックシャーレ（Falcon社製 #1001、100 × 15 mm）に25mlずつ無菌的に分注した。数時間程度水平に放置して冷却固化させた後、上下を転倒し、室温に4週間ほど放置して余分の水分を蒸発させたのち、実験に供試した。なおこれより保存期間が長くなる場合は、過度の乾燥を防ぐため、ポリエチレン製の袋に密封して室温に保存した。

③ME培地の調製： グルコース2 g に精製水を加え、80mlに定容した。120 ℃で20分間高圧蒸気滅菌した後、約60℃まで放冷し、高圧蒸気滅菌済のVogel-Bonner最少培地E（10倍濃度の原液）10mlおよび濾過滅菌済0.5mM d-ビオチン溶液10mlを加えた。（調製後、使用まで冷蔵庫に保存した。）

④S 9 およびCofactorの調製： 前節のMS法と同じである。

⑤テスト菌株の前培養： 分注凍結してあるTA677 菌液を解凍して、マイクロピペットで正確に1 mlを取って、8 mlの ME 培地を入れてあるL字型培養管に加えた。37℃で11時間往復振盪培養後、紫外分光光度計で、600nm での吸光度を測定し、吸光度が0.12になるようME培地で希釈調製した。使用するまで氷水中に冷却保存した。

⑥S 9+試験用菌液の調製： 上述の菌液8 mlに、S 9 および市販のCofactor（溶解後、濾過滅菌）を1 mlずつ加え、使用まで氷水中に冷却保存した。

⑦S 9-試験用菌液の調製： 上述の菌液8 mlにME培地2 mlを加えた。使用するまで氷水中に冷却保存した。

⑧ソフトアガーの調製： 塩化ナトリウム5 g と寒天6 g を精製水で1ℓに定容し、120 ℃、20分間高圧蒸気滅菌した後、約60℃まで放冷し、8-AG を400 mg含む DMSO 溶液 20 mlを加えた。

2. 試料の前処理： 調味料はいずれも水溶性であるので、通常の

変異原性試験で用いる溶媒（DMSO）の代わりに、水を用いることにした。DMSO中では一般の菌は成育できず、従って試料溶液もそのまま供試可能である。これに対して、水系試料では試料中に含まれる雑菌の汚染により変異原性試験の結果が影響される恐れがあるので、試料は滅菌水で適宜希釈（2.5～160 倍）後、γ線滅菌済メンブランフィルター（コーニング製シリンジフィルター、0.45μm）を通過させ濾過滅菌した。

3. FM法の操作手順： Fig.5-2-1 に示したようにタイタープレートの穴に、メンブランフィルター（孔径0.45μm）で濾過滅菌済の試料をマイクロピペットで50μlずつ分注し、続いてS 9+またはS 9-試験用の菌液を50μl加え、37℃で2時間振盪培養した後、その25μlを取って、乾熱滅菌済の試験管に入れた。これに8-AGを含むソフトアガー2.5 mlを加えて混合し、最少グルコース寒天平板培地にまき、37℃で72時間培養を行い、出現した前進突然変異コロニー数を測定した。対照には滅菌水を用いた。

#### 4. FM法試験結果の補正：

1) 原報に基づく『生菌の生存率』による補正； Fig.5-2-1 の左側に示したように、2時間振盪培養済の試料-菌液を441 倍希釈し、生菌数測定用の8-AGを含まないソフトアガーとともにプレート上にまいた。37℃で72時間遮光静置培養後、生菌の生存率を測定し、この値で、同図の右側に示した測定法により得られた前進突然変異コロニー数を割って補正した。

2) 『自然突然変異コロニー数の生存率』による補正； 分析結果に基づいて純品のアミノ酸、有機酸、および無機塩類で調製した醤油モデル試料を数段階に希釈し、Fig.5-2-1 の右側に示した手順で各濃度段階における自然突然変異コロニー数(A)を求めた。最低試料濃度（毒性なし）で得られたコロニー数(B)でAを割り、各濃度段階における自然突然変異コロニー数の生存率(C)を求め、天然醤油試料の各濃度段階で生じたコロニー数をCで割って補正した。

$$\text{補正值} = \text{実測コロニー数} \div C \quad (\text{但し、} C = A/B)$$

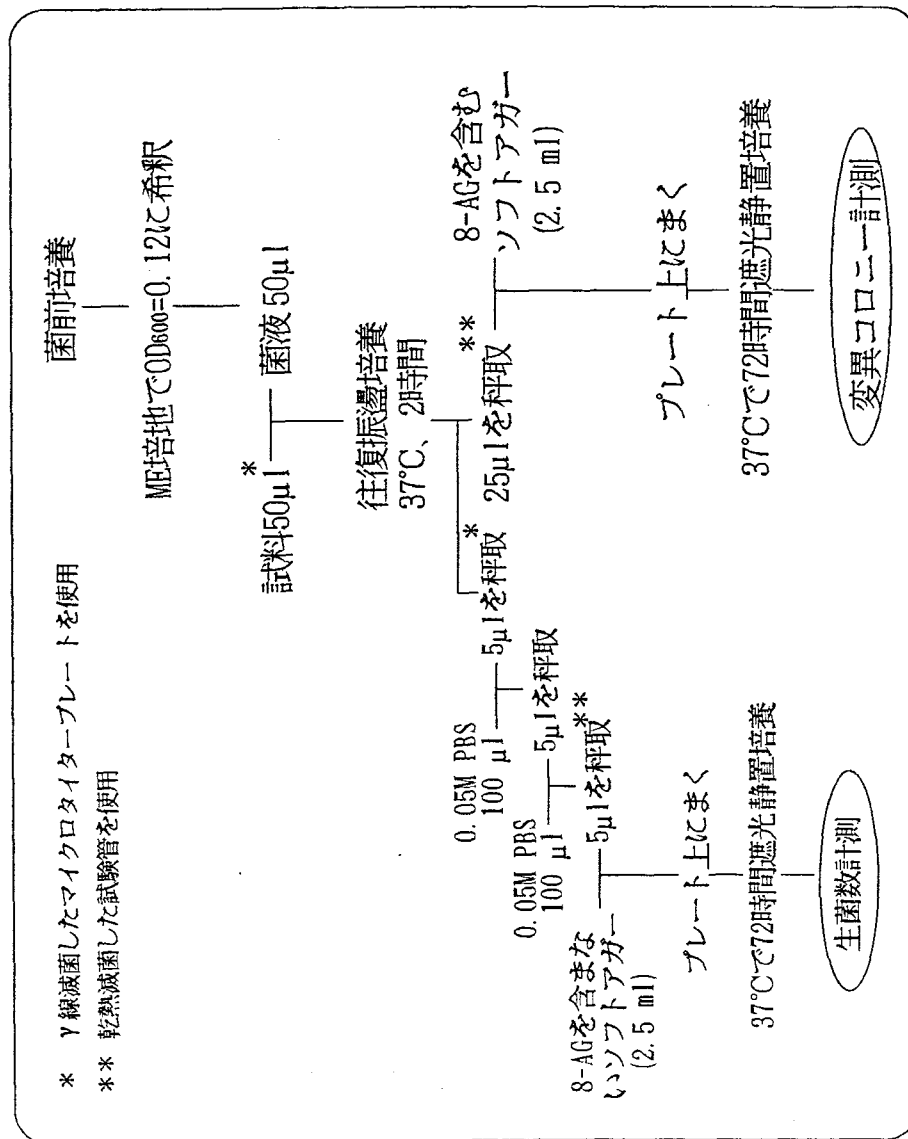


Fig. 5-2-1 前進突然変異試験法の操作手順

## 結果と考察

### 1. FM法により測定した前処理醤油中の変異原性：

第一節に述べたエイムス試験用の前処理をした醤油の中には、本当に変異原性がないのかを確かめるために、まずこの前処理済試料についてFM法で分析を行った。その結果、Table 5-2-1 および Fig. 5-2-2 に示したように、いくつかの検体から弱い変異原性を検出することができた。このことから、FM法を用いることにより、エイムス法では検出できない変異原物質が醤油中には存在することを明らかにすることができた。しかし、どちらの方法で前処理した醤油試料でも、検出された変異原性はきわめて低かった。これは前処理過程でHis 除くことには成功したものの、変異原物質のうちHis に近い挙動をする成分の大部分が同時に除去されてしまったためではないかと推定された。そこで次にHis の混在が許される本法の特長を生かし、前処理を行わずに醤油の変異原性試験を行った。

### 2. FM法により測定した未処理醤油試料中の変異原性：

#### 1) 補正方法の検討；

①原法に基づく『生菌の生存率』による補正； 変異原試験法では一般に、供試する試料が接触した時に菌に突然変異が起きるが、その時生じた変異コロニー数により変異原性の強さを表示する。ところで、変異原性の試験に用いるどのような菌株でも、一定の割合で自然突然変異を起こすことが知られており、これが変異原性の強さを測定する際の妨害になる。従って、供試する試料が試験菌に対する毒性を示さない場合は、供試した試料に含まれる変異原性により生じた変異コロニー数から、この自然変異コロニー数を差し引いた値が変異原性の強さを示す。自然変異コロニー数の測定には通常、試料を含まない溶剤のみを供試し、得られたコロニー数を自然変異コロニー数とする。しかし、変異原物質はある濃度以上では試験菌に対して毒性、つまり菌を死に致らしめる場合があり、このようなときに原報では、別途測定した各試料濃度段階における『生菌（変異株と未変異株の両者が含まれる）の生存率』で変異コロニー数を割って補正する方法<sup>22)</sup> が提唱されている。

まず、収集した醤油類37種のうちから国ごとに1種類ずつ選

Table 5-2-1 前処理した醤油試料中の変異原性の強さ(個/mg)

試料番号	ブルーレーション		エキストラクト	
	S9+	S9-	S9+	S9-
C-1	0.148	0.074	0.000	0.000
K-8	0.120	0.000	0.000	0.000
J-3	0.128	0.228	3.495	8.376
J-6	0.300	0.312	1.226	2.085
J-9	0.389	0.346	0.511	8.438

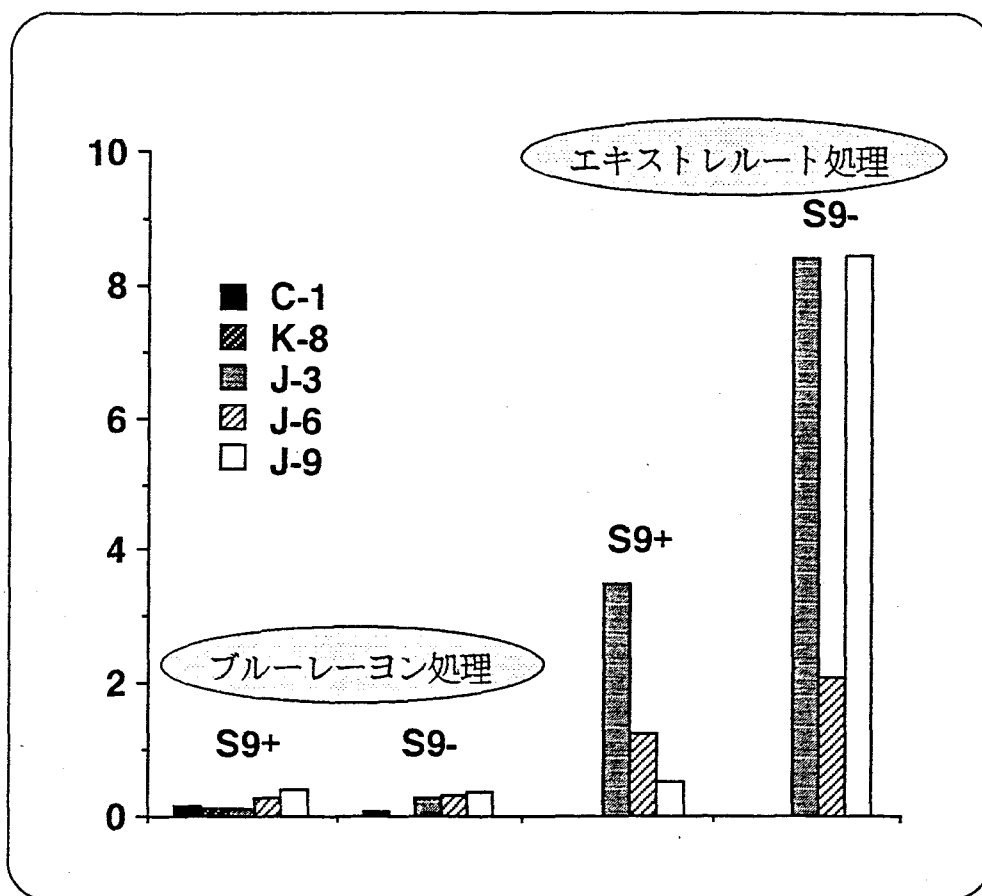


Fig. 5-2-2 前処理した醤油試料中の変異原性の強さ (個/mg)

び、FM法で変異原性の強さを分析したところ、Fig.5-2-3 に示したように、いずれの試料でも一定濃度以上の試験区においては、生じた変異コロニー数が少なくなる現象が観察された。そこで原報に従って生菌の生存率で補正したところ、Fig.5-2-4aに示した量作用曲線から分かるように、試料濃度が2  $\mu$ l / プレートを超えるあたりからは直線性が次第に失われていることを知った。そこで、醤油のように高濃度の塩分を含む試料の場合、別の補正方法が必要ではないかと思われた。

②『自然突然変異コロニー数の生存率』による補正； 変異原化合物は一般に、ある濃度以上では菌に対して毒性を示すことが知られているが、醤油中にはこのような毒性物質の存在は考えにくく、おそらくは原液で十数%以上にも達する高塩濃度から生じる浸透圧に、菌が耐えられなかったのではないかと推定された。そこで、純品のアミノ酸、有機酸、および無機塩類で調製した醤油モデルを数段階に希釈し、TM677 菌株に供試したところ、Fig.5-2-5 に示したように試料中の塩分濃度の上昇に伴って変異コロニー数が次第に減少することが確かめられた。醤油を構成するアミノ酸や、有機酸、無機塩類などは個別に存在する時には、いずれも変異原性を持たないことが分かっているので、これらで調製したモデルにより生じた変異コロニー数は、各試料濃度段階における自然変異コロニー数を示していると考えられた。そこで、塩分による毒性の影響を補正するため、ここで求めた自然突然変異コロニー数の各濃度段階における生存率を計算し、この値でそれぞれの濃度における変異原物質により生じた変異コロニー数を割って補正した値を、グラフ上にプロットし量作用曲線を作成したところ、Fig.5-2-4 b に示したように、きれいな直線関係が認められた。これは塩分<sup>129)</sup>の持つ毒性に対する、変異株と未変異株の感受性の違いに起因するものではないかと推定された。

## 2) 三か国から収集した醤油類37種の変異原性：

上記の新たに設定した方法により、中国、韓国および日本から収集した醤油類37種について変異原性を評価した結果をTable 5-2-2 およびFig.5-2-6、7に示した。程度の差はあっても、いずれの検体にも変異原性が存在することを明らかにできた。これらの強

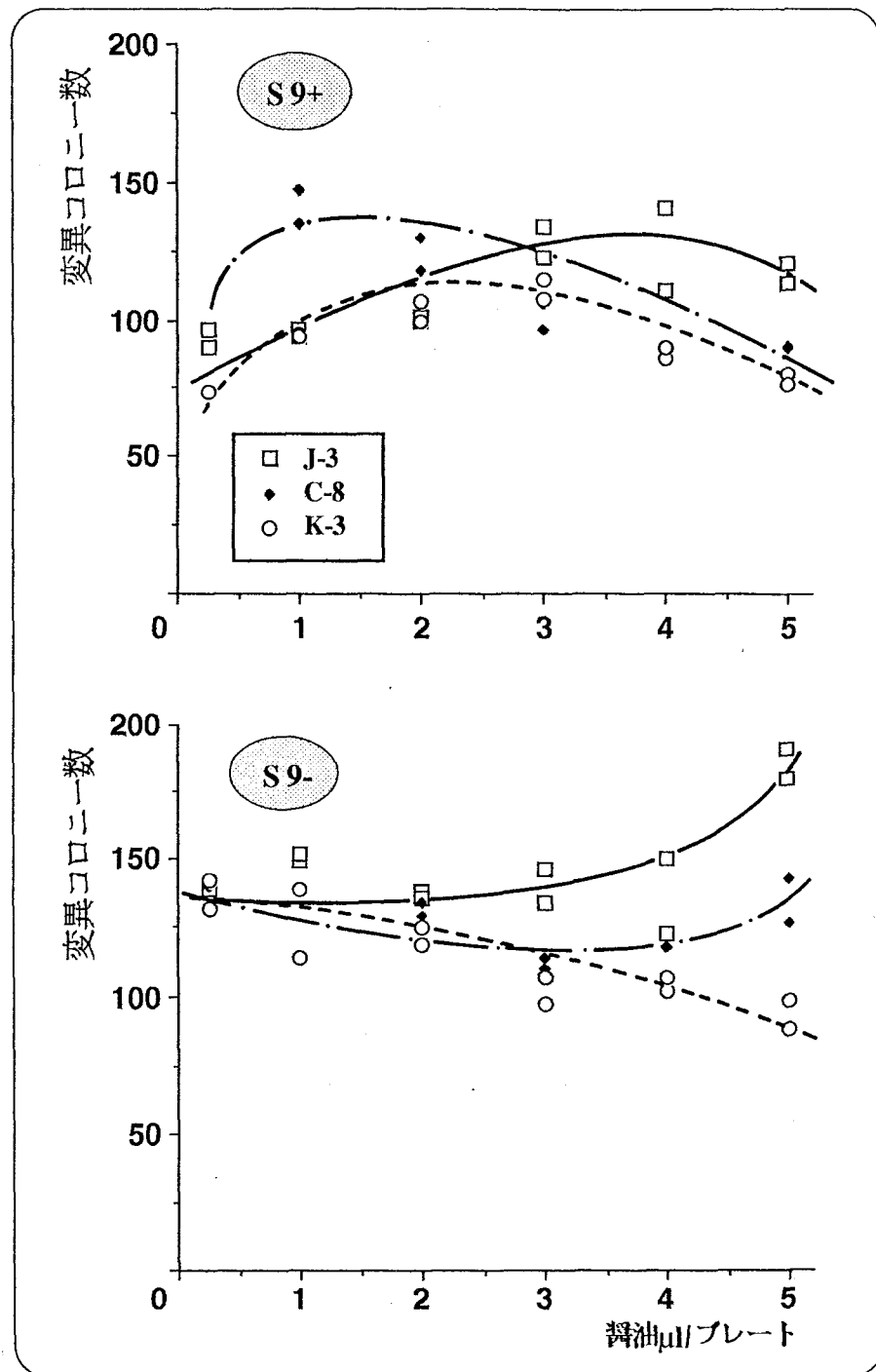


Fig. 5-2-3 前進突然変異試験に及ぼす醤油中の塩分の影響



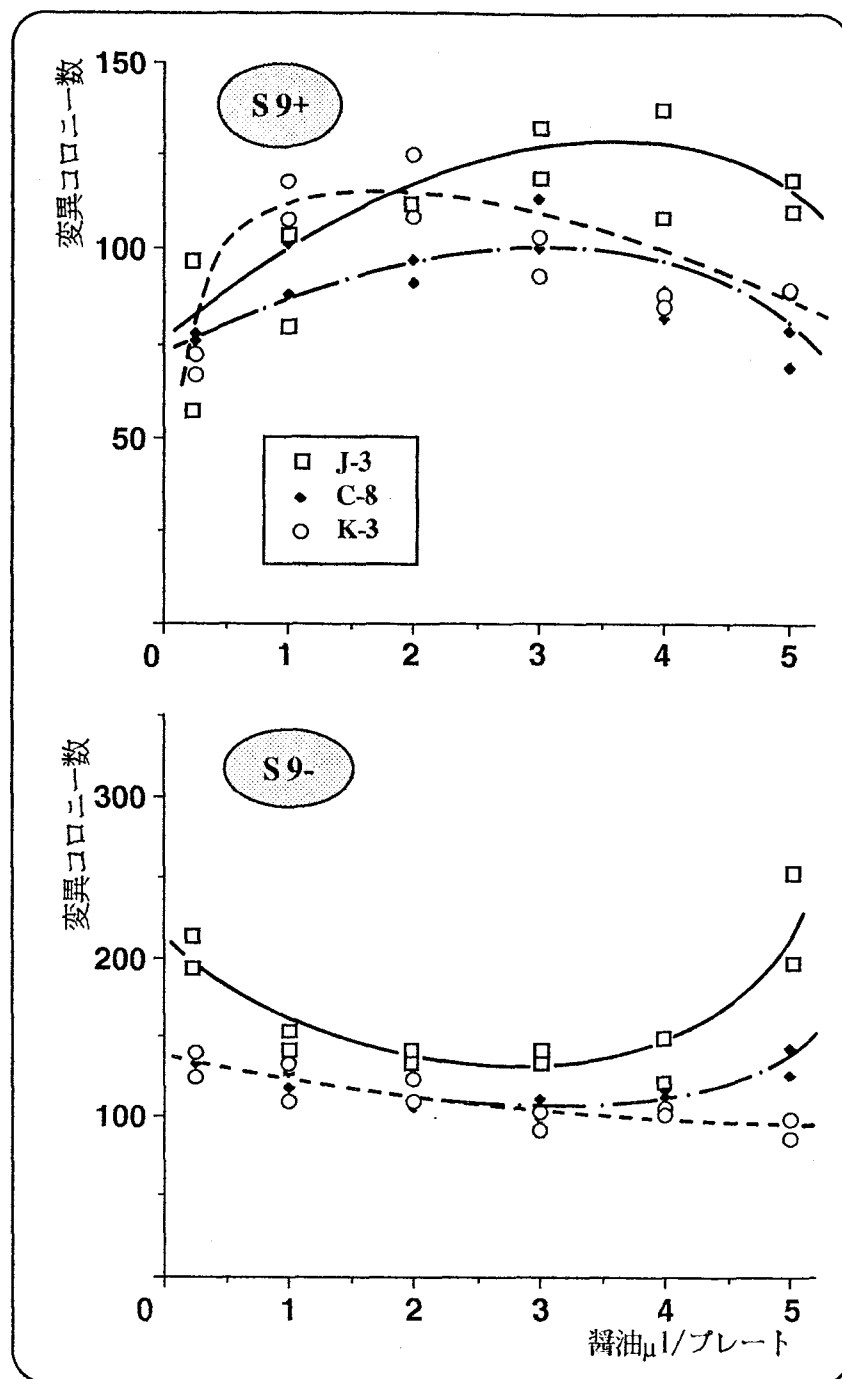


Fig. 5-2-4a 生菌の生存率による補正

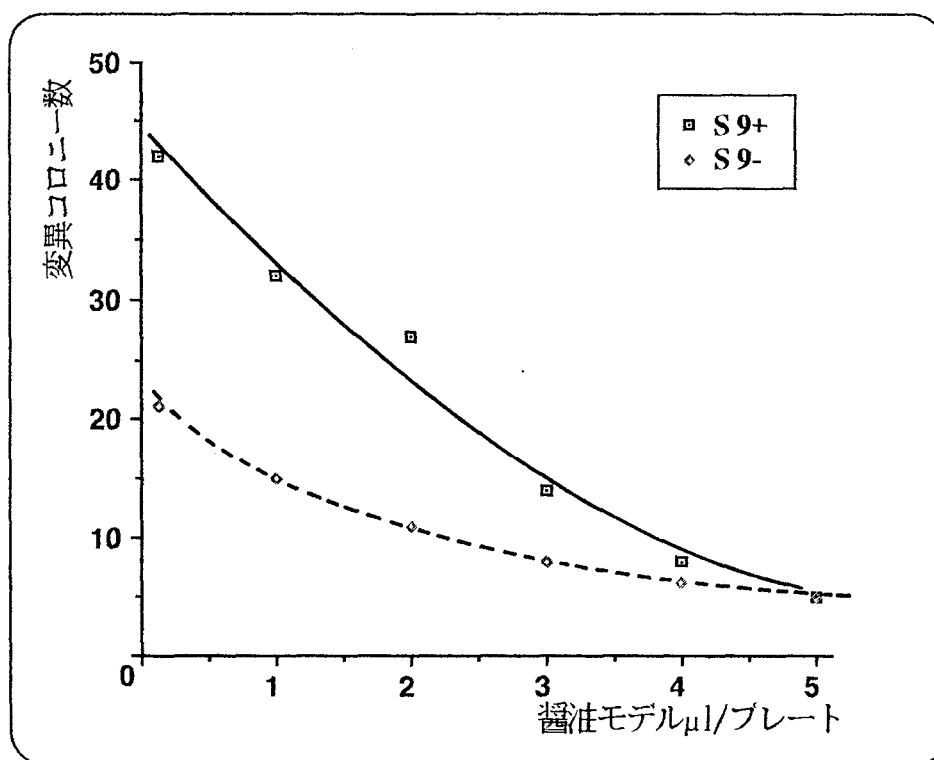


Fig. 5-2-5 醤油モデルによる自然突然変異コロニー数

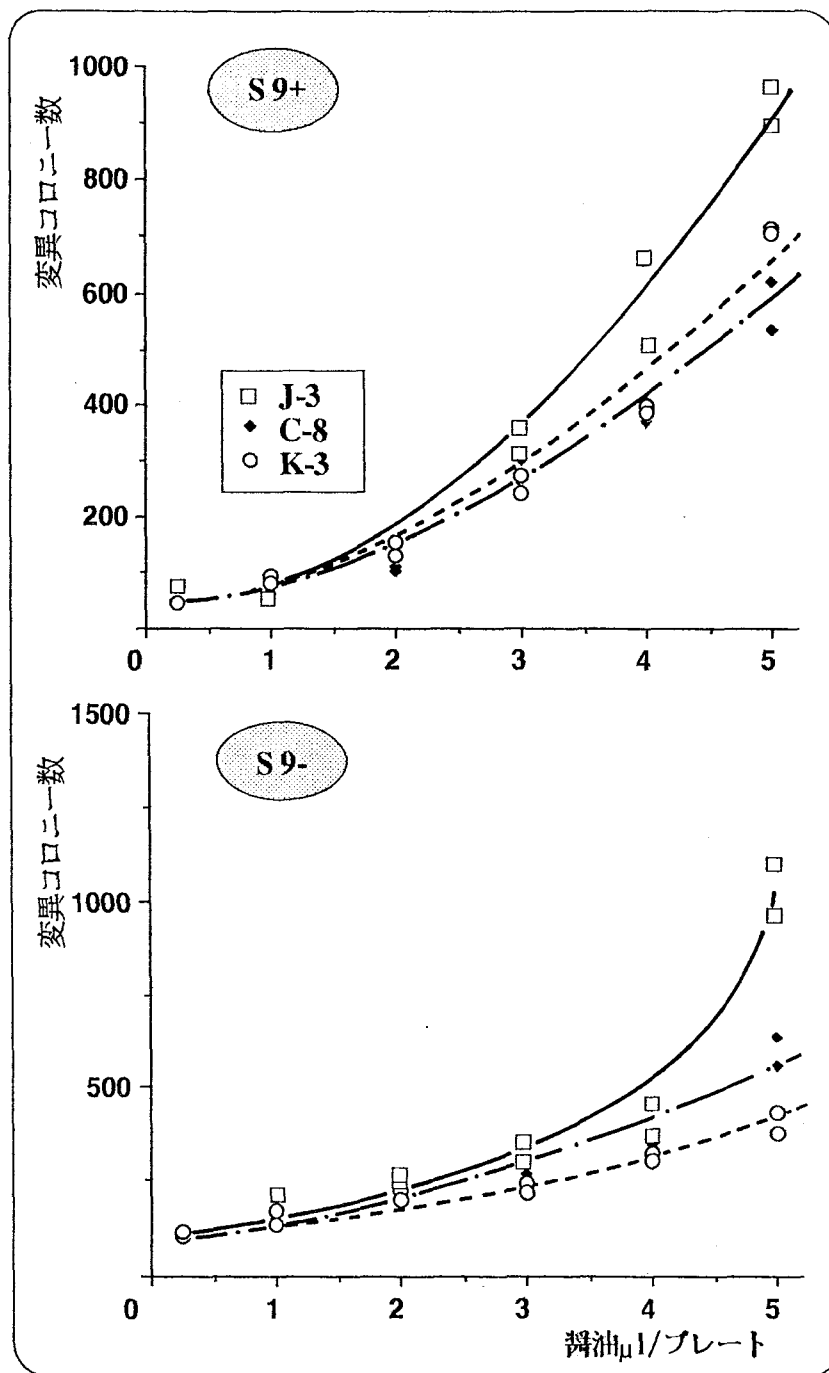


Fig. 5-2-4b 変異コロニーの生存率による補正

Table 5-2-2 37種醤油中の変異原性の強さ(個/mg)

中国	S9+ S9-	韓国	S9+ S9-	日本濃口	S9+ S9-	その他	S9+ S9-			
C-1	51	67	45	74	J-1	72	103	J-11	37	86
C-2	38	70	26	70	J-2	65	91	J-12	44	62
C-3	37	51	54	81	J-3	49	98	J-13	53	98
C-4	27	50	49	63	J-4	58	97	J-14	20	96
C-5	52	83	26	69	J-5	55	99	J-15	45	72
C-6	35	59	50	59	J-6	47	97			
C-7	29	74	44	98	J-7	50	102	JF-1	57	79
C-8	36	70	58	95	J-8	51	92	JF-2	69	110
C-9	49	93			J-9	34	70	JF-3	51	86
					J-10	66	93	CF-1	51	91
								CF-2	29	67

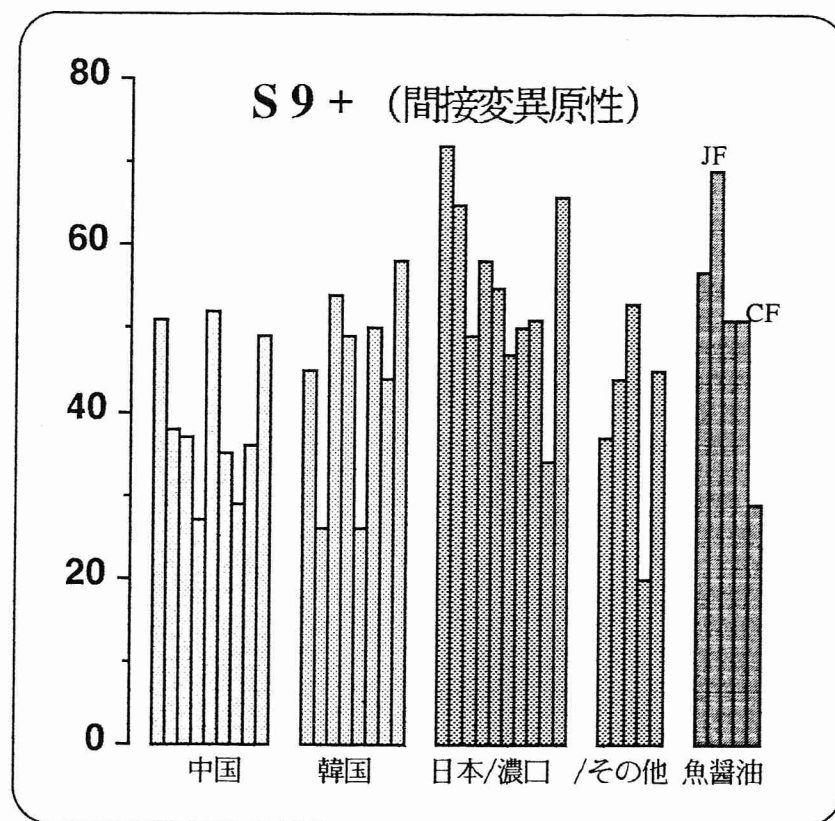


Fig. 5-2-6 37種醤油中の変異原性の強さ (個/㎖g)

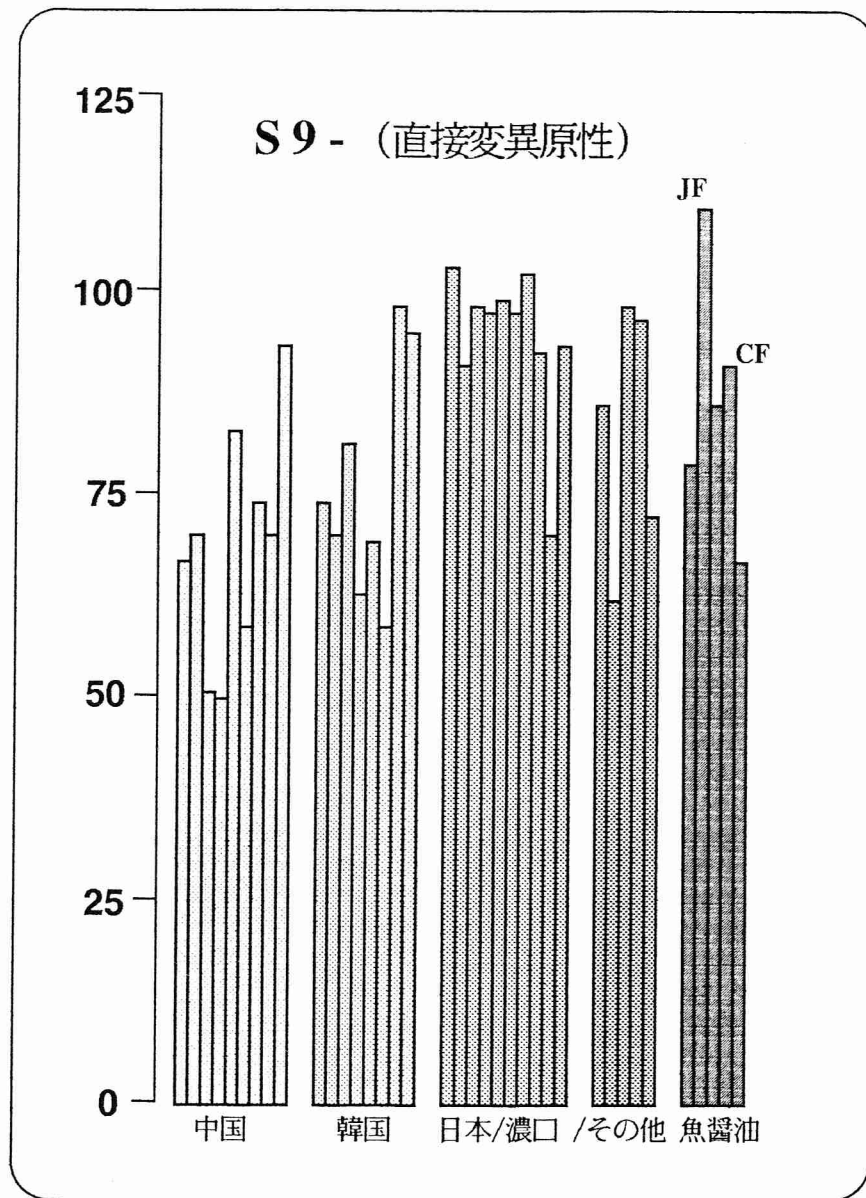


Fig. 5-2-7 37種醤油中の変異原性の強さ (個/mg)

きは、ブルーレーヨン抽出法による前処理済試料醤油を同じFM法で測定した時の約20倍、エキストレルート抽出法による前処理済試料の場合の約10倍であった。このことから醤油の中に含まれる変異原物質のうち、三環以上の環式化合物が占める割合は全体の約5%程度と推定された。またエキストレルート固相抽出法でHisを除去した場合、醤油中の変異原物質の約90%は水相中に保持され、約10%程度のみが低極性溶媒であるジエチルエーテル中に溶出することがわかった。なお、日本の醤油については、長原らが公定法で測定した結果、変異原性はなかったと報告<sup>120), 130)</sup>しているが、これは実験法の選択が適切でなかったためではないかと思われる。

### 第三節 天然エキス中の変異原性の測定

天然エキスは加工調味料として使われるようになってからの歴史は新しいが、なるべく自然な食品を食べたいという消費者の強い要求で、近年急速に需要が伸びている調味料の一つである。原料には天然物を使用しているので、抽出法など比較的穏やかな方法で製造しているものについては余り問題ないと言われている。しかし、分解法では原料を強酸とともに高温処理するため、変異原性物質<sup>119)</sup>が生じないとも限らない。今後、個人消費分も増えることが予想されるので、その安全性について十分検討しておく必要がある。

#### 実験方法

1. 試薬、試験菌および実験の手順： 次の点以外は、いずれも前節と全く同じである。試験は前節に述べたTM 677菌株を用いるFM法によったが、醤油の場合と異なり高い塩分の影響を考慮する必要がないと思われたので、前進突然変異コロニー数から対照（水）のプレート上に発生した自然突然変異コロニー数を差し引いた値をそのまま変異原物質の強さとし、変異原物質と比較した。
2. 試料： 天然エキスを製造法に従って分類し、各グループの中から代表的なもの計9検体を選んだ。試料として用いた天然エキス

の原料と製法はTable 5-3-1 に示した。

## 結果と考察

分析結果は同じTable 5-3-1 に示した。供試した9検体のうち直接変異原性は6検体(1150-2650個/mg)から、間接変異原性は2検体(1350-1450個/mg)から検出された。これらの強さは変異原物質 4NQO<sup>10)</sup> のおよそ一万分の一以下程度であった。これが人に対してどの程度の強さで突然変異を引き起こし、またそれがどの程度の確率で発がんにつながっていくのかについては、本実験の結果だけでははっきりわからない。生体内ではさまざまな薬物代謝活性があり、例えば常在アミノ酸の一つであるシステインなどが水道水中の変異原物質 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2-(5H)-furanone の活性を抑制するという新しい報告<sup>13)</sup>もあるところから、実際にこれらの物質がヒトの体内に取り込まれても、ただちに突然変異を引き起こし、その結果発がんにつながると考えるのは早計である。これらの物質は一定濃度以下では生体に影響を及ぼさないと推定されるが、長期間にわたって蓄積された場合のことも考えると、消費者の立場からは摂取量を可能な限り低く抑えること、製造者の立場からは製品中の含量をできるだけ低くするよう努めることが大切である。本研究で、これまで安全と考えられていた抽出型の天然エキスからも変異原活性が見出された点については、今後その本体や由来について十分な検討を行う必要があると思われる。

## 総 括

以上本章では、調味料中の変異原性測定に適する試験条件の検討を行うとともに、中国・韓国・日本産醤油類37種および日本産天然エキス9種を対象として分析を行い、次のことを明らかにした。

1) His を含む試料をそのまま公定法で測定すると、変異原性を正確に評価できない。

2) TM 677株を用いるFM法は、試料中に多量のHis を含有してい



Table 5-3-1 天然エキス中の変異原性の強さ(個/mg)

試料	酸分解			熱水抽出			酵素分解		
	S9+	S9-	試料	S9+	S9-	試料	S9+	S9-	S9-
クジラ	-*	1250	チキン	-	1150	ポーク	-	-	-
ビーフ	1450	2630	カツオ煮汁	1350	1300	ビール酵母	-	2650	2650
ポーク	-	-							
ビール酵母	-	2430							
大豆粕**	-	-							

\* -: 陰性

\*\* 脱脂大豆、コーングルテン、醤油搾粕

ても、測定結果に影響を受けない。ただし、調味料の種類によっては、補正法を別途吟味する必要がある。

3) His を含む試料を公定法で測定するために2通りの前処理法を試みたが、処理により変異原物質の大部分がHis とともに除去されてしまうことを明らかにした。

4) FM法により醤油のすべてと、天然エキスの約半数から変異原性を検出したが、この中には従来安全とされていたものが多数含まれている。その本体と由来、および製造工程における変動については今後検討の必要がある。

## 第六章 未利用水産資源からの新しいエキスの製造の試み

天然エキスは消費者の強い自然食志向の影響で、近年需要が確実に増えている調味料の一つである。これまで例えばカニエキスの場合、煮熟加工や缶詰加工の工程で生じる煮汁、あるいは外殻などの残滓を利用して水溶性成分を抽出し、カニの香味を有する調味料製造を行ってきた。原料のカニ類は生鮮品の場合もあれば冷凍品の場合もあるが、いずれも比較的大型で商品価格の高いものが多かった。しかし、これらの甲殻類は再生産に要する年限が十数年<sup>132)</sup>と極めて長いことから、大型種の生物資源量は近年急激に減少しつつある。従って、天然エキス製造に用いることのできる原料も、種類と量の両面で限られるようになってきた。そこで天然調味料業界でも、これらに代わる新しい製造原料の開発に真剣に取り組まざるを得ない状況になってきた。

カニ類を加熱したとき生じる特有の味と香りは、エビ類と共通する面もあるが微妙な点で明らかに異なっている。現在食用にされているカニは、いずれの種も美味で高級な水産物の一つとして、世界各地の食卓で広く愛好<sup>133)</sup>されている。その天然エキスのフレーバーはほぼあらゆる種類の食品素材と良く適合するため、これまでも広範な加工食品の製造に利用されている。しかし今日では、市場に流通している中型、大型のカニ類は近年の急激な資源量の減少の結果、価格が極めて高くなり、これらを加工素材として利用することは次第に困難になっているのが実情である。

そこで本研究をまとめるにあたり、第六章では新しい食品加工素材の開発、ならびに未利用水産資源の有効利用の立場から、そのままでは加工が困難な小型種のカニ類数種から、まず熱水抽出および自己消化エキスを調製した。次に、味に密接な関連のある水溶性成分の化学組成を調べると同時に、官能試験によりそれらのエキスの呈味性を評価し、カニ香味の特徴を有する調味素材としての実用化の可能性を検討した。

## 第一節 日本における水産生物資源の調味料への利用状況

天然系調味料は公的機関による生産量と売上高の実態把握が全く行われていないため、新聞社などの推計値<sup>13, 43)</sup>に頼らざるを得ないが、1992年度では大雑把にいつて年間生産量は6万数千トン、売上高は600～800億円程度ではないかと思われる。これらのなかで抽出型エキ스는約60%と最も多く、水産物を原料とするエキスはそのうちの約四分の一、つまり全天然調味料の十数%を占めている。

水産物系天然エキスの末端価格は500～2000円/kg程度であるが、製品の水分含有量が相当に異なることもあって単純な比較は難しい。品目別に最近の年間売上推計額を見ると、10億円の大台に乗っている品種は三つあり、カツオエキスとコンブエキスがともに約13億円、ハモ・グチ・エソエキスが10億円でこれに続いている。カツオは主に缶詰加工および節加工の煮熟工程で生じる煮汁エキスを濃縮、清澄処理したものであり、天然エキスの中で最も古い歴史を持っている。特に節加工の煮汁エキスは年間を通じて安定した量の原料供給ができ、しかも産地が静岡県を中心とする限られた地域に集中していることから、鮮度の良い原料の調達ができ、高品位エキス製品の製造を可能にしている。コンブエキスは他の水産物と違い、原料の貯蔵性が良いため計画的に生産できる特徴があり、合計年間生産量約800トンを10社程度がほぼ同規模で生産している。ハモ・グチ・エソエキスは水産練製品加工に伴って排出される副産物を原料としているが、用途も高級練製品の調味用が主である。

これらからやや下がってカキエキスおよびサケエキスが約4億円、カニ、アサリ、ホタテエキスがいずれも2.5億円、エビ、マグロ、スケトウエキスがおよそ1億円で上位11位までを占めている。これらのほかに1000万円以上の売上高があった水産エキスとしては、オキアミ、メルルーサ、サンマ、イカ、ミルガイ、ウニ、サバ、イワシエキスなどが続いているが、いずれも生産者は限られて

おり、中には一社だけで生産を行っている品目もある。カキエキスは水煮および油漬缶詰加工の煮汁を濃縮したもので、当初はオイスターソースとしての輸出が大半であったが、近年は国内消費が増え、年間約500 トンを生産している。缶詰加工の副産物を利用したエキス製造のほかに、安価な冷凍カキを用いた風味のより良いエキスも製造されているが、価格が原料相場に影響されやすいことなどの理由で、量的には限られている。同じ貝類エキスでも、国内消費量の多いものにホタテエキスがある。ホタテガイの脱殻処理に際して得られる、海水と同濃度の塩水を用いた一番煮汁と、煮熟処理工程で得られる低塩濃度の水を用いた二番煮汁とがある。前者は独特の磯の香を有しているが、短時間の処理であるため呈味性は低い。後者は旨味も濃厚で、比較的広範な調味素材と配合することができるが、量的には余り多くない。産地は北海道と青森県に偏在しており、年間生産量は650 トン程度である。近年蒸煮に代わり、風味の逃げにくいスチームによるホタテガイ加工を行う業者があるが、この際生じる凝縮水から調製したエキスは、濃縮しても特有の香りが豊かで、高価格で取り引きされている。カニエキスも今では資源量の激減にともない、ベニズワイに中心が移っており、味、匂いともにかつての製品と比べると格段に劣るようになった。小型魚を原料とするエキスはいずれも雑節加工の煮熟工程の煮汁を加工したものだが、用途が見いだしにくいため、安定した生産は行われていない。エビ、サケの場合は、食用としない頭部を原料とし、熱水抽出エキスを製造しているが、澱粉や糖類に吸着させ、ふりかけ用・お茶漬け用に加工することが多い。

以上、日本の水産エキスの現状を要約したが、二三を除けば多品種少量生産型の業界構造のため、動物エキスや野菜エキスと比べると不安定な要素が多い。特に近年の、公海上における漁業がほとんど出来ない状況にあつては、沿岸域の未利用水産資源の開発、外国では食用としない原料の輸入、水産物の約半分を占める不可食部位の完全利用などが、この業界の将来にむけての検討課題となると

思われる。

## 第二節 未利用小型カニ類から調製した天然エキスの化学成分

これまで工業的にはほとんど利用されていない水産資源から、新しい調味素材の製造を試みるにあたり、再生産周期の長い、従って資源確保の比較的難しい甲殻類に注目した。その中でもエビ類は世界的に養殖が盛んで、資源的にも余り心配はないが、カニ類は発生初期段階の機構に不明な点が多く、また種類によっては深海の圧力を必要とする説もあり、人為的に増殖させるのは現段階では非常に困難とされている。世界の海に分布する千余種のカニ類のうちこれまでに食用として一般的に利用されている種<sup>132, 133)</sup>は極めて限られているが、未利用の小型種でも毒を持つごく一部の種類を別にすれば、食用資源として利用が可能ではないかと考えられた。

そこで本節ではまず各種の漁網に混獲されるが、小型で現在のところ商品価値がないため、ほとんど市場に流通していない数種のカニ類を入手し、二通りの方法で天然エキスを調製し、二、三の化学特徴を明らかにした。

### 実験方法

1. 試料カニ： いずれも凍結して、実験室に運び、このうち、ヒラツメガニとエンコウガニの2種はかなり小型で、しかも雌が極端に少なかったので、雌雄を合わせて供試した。また、メガネカラツバは入手試料が雄のみであった。残りの4種は雌雄とも十分な量の試料が入手できたため、性別に分けて処理した。以上のように7種類の小型カニ類から、合計11群の試料を得たので、それぞれについて下記に示す2種類の方法でエキスを合計22検体調製した。

2. 天然エキスの調製：

1) 熱水抽出エキス 凍結試料約200gを電動チョッパーで細切後、同量の水を加えて攪拌しながら加熱し、沸騰後10分間煮熟した。遠心分離(7,500 rpm, 15分間、3℃)後、沈殿には半量の水を加え攪拌(10000rpm, 5分間)した。この操作を合計3回繰り返し、すべての上澄みを集めてエバポレーター(35℃)で150 ml程度まで濃縮後、エタノール(80%)で除タンパクした。溶媒を減圧留去後、同量のジエチルエーテルにより脱脂(3回)した。水相に混入したエーテルを減圧濃縮で留去後、水で100mlに定容した。2) 自己消化エキス 上記同様の細切原料約200gを同量の水と共に、還流凝縮管および攪拌翼付き反応槽内で60℃、4時間自己消化させた。その後、反応槽ごと80℃で20分間加熱して、酵素反応を停止させた。以下、熱水抽出エキスと同様に除タンパク、脱脂操作を行い、水で100mlに定容した。

### 3. エキス成分分析方法:

1) 遊離アミノ酸および有機酸: 第二章第二節に記載の方法で分析した。

2) ヌクレオチド: HPLC(島津LC-6A, 2液高圧混合方式による2段グラジエント溶出順相分配法、Shimpack WAX-1 4×50mm, 紫外部検出、260nm)でATPなど7種を55分間で定量した。

3) ヌクレオシド・遊離核酸塩基: Dowex-1で処理し、ヌクレオチドを除いた後、HPLC(単一溶媒溶出逆相分配法、Shimpack GLC-ODS 6×150mm)でイノシンなど12種を30分間で定量した。

4) トリメチルアミノオキサイド(TMAO): 三塩化チタンでトリメチルアミン(TMA)に還元後<sup>134)</sup>、GLC(島津GC-9A、ガラスカラム3mm×2.1m、担体; Diasolid L、液相; Squalene 20%、Glycerol 2.5%、KOH 2.5%)で分析した。

5) 無機成分: 陽イオンは原子吸光分析計( $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ は炎光法、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ は原子吸光法)により、陰イオンは前述のHPLC(島津イオンクロマト法、Shimpack IC-A3 4.6×150mm)で $\text{Cl}^-$ と $\text{PO}_4^{3-}$

を同時分析した。

### 結果および考察

1. 試料カニ： 供試した7種のカニ類の個体数、大きさ、採取時期、場所等をTable 6-2-1に示す。これらはいずれも、海岸付近に多数生息したり、底引き網漁やエビ刺し網漁などにかんりの量が混獲される小型種であり、食品としてはあまり流通していない。各カニの特徴を概説すると次のようである。

1) ヒラツメガニ： 底引き網漁で混獲されるやや大型個体は、房総地方では「マル」と呼び食用にする。ワタリガニに共通する泥くささが若干あるが、冷凍品は安価なため調理加工用に、中国からかんりの量が輸入されている。

2) エンコウガニ： 朱紅色で、鋏脚の長いカニとして有名だが、富山湾などではエビ刺し網漁を妨げるため、漁民から嫌われている。鋏脚の肉が食用になるが、小型種のため採肉量は少なく、実際には地元で鍋物のだしや、一部は外形の珍しさからアクリル樹脂加工して装飾用に利用されている程度である。

3) メガネカラツバ： 暖海性のカニで、底引き網や刺し網に混獲される。カラツバ類に典型的な饅頭形をしており、極めて大きく丈夫な鋏脚と、それには不似合いな細くて小さい歩脚を有している。煮熟後試食してみると鋏脚内の肉はおいしいが、殻が非常に堅固で採肉には苦勞する。実際にはほとんど食用にされていない。

4) トラフカラツバ： メガネカラツバより幾分大きめだが、分布や特徴はほぼ同じである。

5) イシガニ： 暖海性のカニで岩礁や浅海に生息する。第5脚は遊泳肢になっており、泳いでかんりの距離を移動する。やや小さいが味は良いので、食用として少量流通している。

6) ショウジンガニ： 岩礁の表面を素早く動きまわる赤い色の目立つカニで、漁村では丸ごと、あるいは潰して味噌汁に入れ食用とするが、肉の可食部分はほとんどない。房総一帯では「イソツ



Table 6-2-1. 供試した未利用小型カニ類

試料名	性別*	固体数	体重 (平均) g	殻幅 (平均) cm	試料収集年月日(1990)、場所
<i>Ovalipes punctatus</i> (ヒラツメガニ)	Mix	80	20-80(41.0)	4.4-7.0(5.9)	5, 14, 銚子、千葉
<i>Carcinoplax longimana</i> (エンコウガニ)	Mix	14	32-107(73.0)	4.6-7.2(6.1)	5, 17, 高浜、福井
<i>Calappa philargius</i> (メガネカラッパ)	M	9	91-174(122.5)	8.0-10.3(8.9)	7, 16, 日間賀島、愛知
<i>Calappa lophos</i> (トラフカラッパ)	M	12	121-226(167.9)	8.8-11.2(10.0)	7, 16, 日間賀島、愛知
	F	4	125-228(170.0)	9.0-11.3(10.1)	7, 16, 日間賀島、愛知
<i>Charybdis japonica</i> (イシガニ)	M	23	72-250(128.4)	6.7-9.7(7.9)	6, 2, 日間賀島、愛知
	F	14	35-96(64.3)	5.1-7.8(6.6)	6, 2, 日間賀島、愛知
<i>Plagusia dentipes</i> (シヨウジンガニ)	M	23	15-81(40.6)	3.4-5.6(4.9)	5, 30, 館山、千葉
	F	10	12-63(29.1)	3.0-5.6(4.1)	5, 30, 館山、千葉
<i>Eriocheir japonicus</i> (モクズガニ)	M	5	89-198(131.2)	5.8-7.2(6.5)	7, 27, 米子、鳥取
	F	10	77-128(105.3)	5.7-7.0(6.2)	7, 27, 米子、鳥取

\*Mix, 雌雄を混合して供試; M, 雄; F, 雌.

ピ」と称し、仕掛けで捕まえる。

7) モクズガニ： 河口域に分布し、繁殖のため海に下る。ゾエアやメガロバは海水中で生長し、幼ガニになり再び川を遡上する。淡水産のカニとしては大きいほうで味も良いが、肺吸虫の第2中間宿主となるので食用とするには十分加熱するなどの注意が必要である。鳥取地方では味噌汁やカニ飯にするが、他府県ではあまり出回らない。

2. 遊離アミノ酸： 熱水抽出および自己消化エキスにおける遊離アミノ酸の分布をTable 6-2-2 に示す。熱水抽出エキスでは、既報のタラバガニ脚肉<sup>135)</sup>と同様にTau, Arg, Glu, Ala, Pro の5種類だけで全遊離アミノ酸量の約70%を占めており、主要なアミノ酸のプロファイルは大型カニ類のそれと概ねよく一致していた。Tau はArg と並んでカニ類で最も高濃度に分布する遊離アミノ酸の一つで、呈味への寄与はない<sup>136)</sup>ことが判明しているが、浸透圧調節<sup>137)</sup>以外にもいくつかの生理的な作用<sup>138)</sup>が知られている。また、含硫アミノ酸であることから、加熱時に生じる特徴的な匂いの形成<sup>139)</sup>に役立っていることも考えられる。一方自己消化エキスでは、遊離アミノ酸の合計量は各カニの熱水抽出エキスに比べて、約1.7 倍程度多かった。特にThr, Ser, Glu, Val, Ile, Leu, Phe, Lysなどは、熱水抽出エキス中では低濃度のアミノ酸であったが、自己消化エキス中ではかなりの濃度で存在した。ショウジンガニを別にとすると、大型種で見られたような性別による遊離アミノ酸量の顕著な差は認められなかった。

3. 核酸関連物質：ヌクレオチド、ヌクレオシド、遊離核酸塩基の3群に分けて、定量した結果をTable 6-2-3 に示した。他のエキス成分に比べると核酸関連物質は量的に少なかったが、それらのいくつかは呈味に強い影響<sup>140)</sup>を及ぼすので、エキスを食品素材として見たときには重要な成分である。イノシン酸(IMP)とアデニル酸(AMP)は共に1-6 mg検出されており、前者は大型カニ類とほぼ同じ

Table 6-2-2. 7種の未利用小型カニ類から調製した熱水および自己消化エキスの遊離アミノ酸 (mg/カニ100g)

試料	Ovalipes			Carcinoplax			Calappa p.			Calappa l.			Charybdis			Plagusia			Eriocheir		
	HW	AL	Mix	HW	AL	Mix	HW	AL	M	HW	F	M	HW	F	M	HW	F	M	HW	F	M
性別*	Mix			Mix			M			M			M			M			M		
Taurine	287	225	162	127	199	122	221	199	229	282	172	214	158	231	275	256	264	216	177	122	114
Aspartic acid	3	12	3	6	1	2	2	3	4	6	2	3	3	5	5	6	13	9	8	1	8
Hydroxyproline	11	0	4	0	0	22	0	3	11	0	0	0	3	0	0	5	7	7	0	7	17
Threonine	33	118	16	59	7	48	12	18	27	6	6	3	26	30	19	13	51	28	19	32	93
Serine	27	81	11	40	5	22	9	16	23	23	4	7	22	28	18	13	47	38	13	15	49
Asparagine	31	96	13	29	6	22	10	10	26	27	4	4	21	28	11	6	28	15	12	12	49
Glutamic acid	23	94	19	49	5	12	12	16	36	32	7	9	36	51	16	14	43	27	8	11	50
α-AAA*	0	0	0	0	1	+	1	1	1	0	1	0	1	0	1	+	1	1	1	1	1
Proline	173	154	84	96	21	22	30	24	35	87	72	40	37	104	122	82	133	107	88	103	91
Glycine	173	161	234	203	155	93	151	127	146	152	171	161	176	137	167	216	169	168	91	115	87
Alanine	137	240	65	109	52	111	75	80	139	101	74	61	120	136	84	69	179	160	130	139	262
α-ABA*	4	3	2	4	0	0	2	2	2	4	2	2	1	2	2	1	1	1	2	3	3
Valine	74	203	35	99	8	95	18	37	44	43	+	9	46	52	34	24	121	114	23	50	169
Methionine	43	97	32	36	7	45	13	28	24	18	9	11	33	39	30	18	41	40	31	64	130
Isoleucine	58	170	25	96	5	185	12	30	30	30	6	6	37	41	27	19	121	112	16	39	159
Leucine	111	311	56	223	13	33	27	62	74	55	12	15	93	89	66	45	262	240	26	85	316
Tyrosine	65	82	44	127	10	46	21	34	32	25	13	10	48	58	35	19	105	87	69	61	88
Phenylalanine	79	214	54	172	15	116	17	31	49	45	13	16	61	69	46	35	170	156	36	53	194
β-Alanine	1	1	1	+	1	1	1	1	1	2	5	9	3	1	2	4	2	2	9	1	1
β-AIBA*	3	2	1	+	1	0	+	+	1	0	0	0	0	0	2	3	2	5	1	2	2
γ-ABA*	10	4	9	3	3	3	5	2	4	4	4	6	2	8	11	22	14	16	5	8	1
Histidine	33	97	17	55	6	40	8	16	24	27	6	9	32	26	29	24	102	94	31	29	106
π-MeHis*	1	0	4	1	1	0	1	1	0	1	4	0	0	0	1	8	1	1	2	0	1
Ornithine	7	7	13	11	6	3	7	7	4	4	13	9	9	14	24	19	26	17	2	2	0
Lysine	99	232	62	166	17	113	38	56	84	61	14	18	45	94	79	59	189	157	31	80	192
Arginine	324	385	219	270	170	229	234	193	286	191	157	169	191	241	226	198	299	248	187	244	335
Total	1810	2989	1185	1981	715	1385	927	997	1336	1226	771	791	1204	1484	1332	1178	2391	2066	1018	1279	2518

\* HW, 熱水抽出エキス; AL, 自己消化エキス; Mix, 雌雄を混合して供試; M, 雄; F, 雌; α-AAA, α-アミノアジピン酸; α-ABA, アミノ酪酸; β-AIBA, β-アミノイソ酪酸; γ-ABA, γ-アミノ酪酸; π-MeHis, γ-メチルヒスチジン.

Table 6-2-3. 7種の未利用小型カニ類から調製した熱水および自己消化エキスの核酸関連物質 (mg/カニ100g)

試料	Ovalipes			Carcinoplax			Calappa p.			Calappa l.			Charybdis			Plagusia			Eriocheir		
	HW	AL	Mix	HW	AL	Mix	HW	AL	M	HW	M	F	AL	HW	M	F	AL	HW	M	F	AL
エキス*	HW	AL	Mix	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	M	F	AL	HW	M	F	AL	HW	M	F	AL
性別*	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix	Mix
<b>Nucleotide</b>																					
ATP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ADP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
AMP	2.8	1.4	3.4	1.6	0.8	0.2	2.3	1.6	2.1	1.2	3.8	6.2	1.2	2.0	3.2	2.6	1.2	0.5	5.7	4.1	1.6
IMP	5.8	6.1	1.4	0.6	2.2	0.8	5.8	4.0	3.3	2.4	3.9	5.9	2.9	6.3	4.3	2.1	3.0	1.0	1.1	1.7	0.1
GMP	2.2	1.3	0.6	0.8	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	0.6	0.3	0.4	1.0	0.7	0.6	0.3	0.6	0.8	0.3
CMP	1.9	7.9	0.3	0.5	1.1	4.7	0.2	1.2	7.8	12.3	1.6	0.4	6.5	15.4	3.9	0.6	6.0	2.7	1.9	2.5	20.3
UMP	2.3	2.3	1.1	3.0	2.5	1.0	1.4	1.9	1.8	1.6	5.3	3.6	5.7	2.9	10.4	1.4	12.8	2.2	5.2	3.9	1.4
<b>Nucleoside</b>																					
Adenosine	1.0	1.3	0.5	0.9	0.9	0.6	0.7	1.8	3.0	1.2	2.8	6.9	1.1	0.5	0.8	1.0	0	0	0.6	0.7	0.5
Inosine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.5	0	+	+	0	0	0	0	1.3	0.2	+
Guanosine	+	4.3	0.1	1.7	0	0.6	0	0.5	0.8	2.6	0.3	0.3	4.1	19.7	0	0	3.1	0.4	2.1	0.1	2.0
Cytidine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uridine	3.5	15.2	3.3	5.1	0.5	3.2	0.5	2.6	4.1	12.0	1.8	1.1	9.7	20.7	4.5	3.9	12.7	11.9	2.1	5.4	5.1
Thymidine	+	6.2	0.1	2.8	0	0.6	+	0.5	0.8	2.1	0.2	0.9	3.9	6.0	0.4	0.3	2.7	2.6	0.2	0.1	0.7
<b>Nucleic base</b>																					
Adenine	0	1.6	+	0.7	+	0.3	+	0.2	0.7	0.4	+	+	1.1	0.8	0.2	0.4	0.6	0.2	0.1	0.3	0.5
Hypoxanthine	+	+	+	0.1	+	0	+	0.1	0	0.2	0.2	0.1	+	0.6	0	0	0.2	0.1	0.2	0	0.1
Guanine	1.4	+	1.0	+	0.8	1.5	0.6	0.8	0.2	1.2	2.0	1.7	1.3	1.5	0.7	+	2.3	0.7	1.0	0.6	1.2
Cytosine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.2
Uracil	2.3	2.7	0.9	0.6	0.2	0.6	0.1	1.2	0.2	1.5	1.1	1.3	1.1	3.1	2.1	1.0	2.1	1.8	1.9	1.1	2.7
Thymine	+	0.3	0.1	+	0	0	0	0.2	+	+	+	+	0.1	0.2	+	+	0.2	+	0	0	0.3
Total	23.2	50.6	12.8	18.4	9.2	14.2	11.9	16.9	25.0	38.9	24.0	29.0	39.3	80.1	31.5	14.0	47.5	24.4	24.1	21.6	37.0

\* HW, 熱水抽出エキス; AL, 自己消化エキス; Mix, 雌雄を混合して供試; M, 雄; F, 雌.

濃度であるが、後者はタラバガニの46 mg<sup>136)</sup> などと比べるとかなり低かった。しかし、AMPの旨味発現力はIMPの約1/5から1/30程度である<sup>141), 142)</sup>ことを考慮すると、調味素材としての資質に大きく影響するとは思われなかった。自己消化エキスではシチジル酸、ウリジン、チミジンなどの量が熱水抽出エキスより多かったが、これは個体全体を原料としたためで、肝臓や生殖巣に由来するものと考えられた。

4. 有機塩基： 結果はTable 6-2-4に一括して示したが、今回対象としたTMA(1-19mg)およびTMAO(5-129 mg)はいずれのカニでも、大型種<sup>136)</sup>より低い値を示した。しかし、雌雄または調製法の違いによる差はあまりなかった。TMAは自己消化エキスの方がやや多い傾向が見られたがその差は僅かであった。官能検査による匂いの評価を行ったところ、TMAの多いイシガニで特に低い評価は与えられなかったことから、TMAはエキスを調味素材として用いる際の障害にはならないものと考えられた。両塩基とも、モクズガニだけは他のカニと比べて極端に低濃度であった。その理由の一つとして、有機塩基類やアミノ酸類は、水生生物が浸透圧調節に利用<sup>143), 144)</sup>することが知られているが、モクズガニは塩分濃度の比較的低い汽水域<sup>145)</sup>を主要な生息場としている浸透圧調節の必要がないため、これらの有機塩基濃度が低いのではないかと考えられた。

5. 有機酸： 分析結果は有機塩基とともに、Table 6-2-4に示した。検出された有機酸は6種類あるが、いずれのカニでも乳酸(10-130 mg)が最も多く、マロン酸(2-40 mg)がこれに次いでいた。その他クエン酸、ピルビン酸、コハク酸、プロピオン酸などが検出されたが、いずれも10 mg前後と少なかった。大型カニ類の脚肉熱水抽出エキス中の有機酸<sup>146)</sup>としては乳酸(30-200 mg)がその大半を占めており、その他に少量のコハク酸やシュウ酸の存在が報告され

Table 6-2-4. 7種の未利用小型カニ類から調製した熱水および自己消化エキスの有機酸、有機塩基および無機成分 (mg/カニ100g)

試料	Ovalipes			Carcinoplax			Calappa p.			Calappa l.			Charybdis			Plagusia			Eriocheir		
	HW	AL	Mix	HW	AL	Mix	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M
エクス*	HW	AL	Mix	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M	HW	AL	M
<i>Organic base</i>																					
TMA*	2.4	3.4	6.4	6.8	3.8	3.7	2.7	5.3	4.1	6.3	19.0	15.1	16.3	17.3	3.1	2.1	1.7	2.3	0.4	0.3	0.3
TMAO*	90.0	85.3	128.9	106.1	100.3	78.2	120.8	98.6	108.7	89.2	66.5	87.7	78.7	98.2	62.7	47.7	47.9	65.7	8.4	5.2	10.8
<i>Organic acid</i>																					
Citric acid	12.8	+	+	+	4.7	2.2	5.8	6.1	6.3	7.1	2.0	+	+	3.8	15.8	19.2	+	+	+	+	+
Pyruvic acid	2.4	+	+	+	3.3	3.0	2.0	2.6	2.8	1.7	2.4	3.6	6.8	8.1	1.2	+	+	+	+	+	+
Malonic acid	4.3	+	+	+	7.0	3.6	8.6	8.8	11.8	16.7	4.0	7.1	21.2	41.7	2.2	+	+	+	+	+	+
Succinic acid	5.1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	1.3	+	+	4.5	5.4	+	+	+	+	+	+
Lactic acid	68.8	60.0	24.2	16.9	54.8	30.8	94.2	35.2	82.5	27.3	46.7	67.7	48.8	104.3	22.5	19.2	38.4	51.1	134.4	86.4	41.2
Propionic acid	2.1	3.6	1.7	1.4	0.8	0.9	0.8	0.7	1.1	0.9	0.8	1.0	1.2	2.5	1.1	1.7	2.0	3.6	2.2	1.1	3.0
<i>Inorganic ion</i>																					
Na <sup>+</sup>	348	282	340	468	457	313	462	389	405	384	325	358	326	337	441	432	420	388	228	316	195
K <sup>+</sup>	173	147	164	194	161	103	150	122	155	138	144	145	137	160	200	145	177	170	140	170	144
Ca <sup>2+</sup>	20	31	3	8	4	14	11	16	9	11	2	3	4	9	10	20	20	20	4	9	25
Mg <sup>2+</sup>	19	28	20	43	36	40	39	42	48	48	12	13	17	21	19	24	27	23	8	12	17
Cl <sup>-</sup>	388	337	575	709	699	577	691	648	682	695	441	469	447	458	589	630	606	560	279	310	258
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	231	124	49	18	212	194	295	172	288	210	173	139	165	200	77	45	52	82	209	144	110
Total	1367	1101	1312	1571	1744	1363	1883	1546	1804	1635	1240	1309	1269	1465	1450	1386	1392	1366	1013	1054	804

\* HW, 熱水抽出エキス; AL, 自己消化エキス; Mix, 雌雄を混合して供試; M, 雄; F, 雌; TMA, トリメチルアミン; TMAO, トリメチルアミンオキシド。

ている。この結果と比較すると、個体全体を磨砕して調製したエキスの場合でも、有機酸の組成はそれほど大きく変わらないことが分かった。プロピオン酸は魚類の鮮度低下や加熱処理に伴って発生する揮発性酸の一つで、酸味物質としてよりも悪臭源<sup>147)</sup>と考えられており、単独の量よりも揮発性塩基とのバランスが深く関与すると考えられる<sup>148)</sup>が、官能評価の結果と併せて考えるとこの程度の量では特に調味素材としての利用を妨げるとは思われなかった。

6. 無機成分： 上記2群の成分とともにTable 6-2-4 に定量結果を示した。陽イオンのうちではナトリウム(200-470 mg)が最も多く、カリウム(100-240 mg)がこれに次いでいたが、量的には大型カニ類とさほど大きな違いはなかった。陽イオンとしてはその他にカルシウム(2-30 mg)とマグネシウム(8-50 mg)が検出されたが、今回のエキスが殻ごと磨砕して調製したことにより、大型種の筋肉のみから調製したエキス<sup>146)</sup>と比べると幾分高い値を示したものと思われる。また陰イオンとしては塩素(230-700 mg)とリン酸(20-300 mg)を定量したが、これらも大型カニ類筋肉エキスの値と大差なかった。カニ類に特有の呈味構成<sup>149)</sup>のためだけでなく、ヒトが食品の持つ様々の味を感じるため<sup>150)</sup>には塩素イオンとナトリウムイオンが特に重要な寄与をしていることが明らかになっているが、今回の分析値から小型カニ類エキスも無機成分の組成に関しては、概ね良好な呈味を与えるものと推定された。

なお、カニのエキス成分としては上述の化合物のほかに、結合型アミノ酸、ペタイン類、糖類などが挙げられるが、調味素材としての評価を行うに当たって、これらはいずれも呈味性に及ぼす影響はそれほど大きくないと考えられたので、今回は測定を行わなかった。

### 第三節 試作カニエキスのフレーバー特性と実用化の可能性

前節では数種の未利用小型カニ類から二通りの方法で天然エキスを調製し、それらの化学組成を調べた結果、大型カニ類のそれと大きく異なる点はないことを明らかにした。そこで本節では十分訓練したパネルを用い、調製した22種類の天然エキスについて、基本五味のほか、カニらしさや総合的なおいしさ、さらにカニエキスとしての匂いに対して官能的評価を試みた。それらを総合して、今回試作したカニエキスの新しい調味料としての実用化の可能性について考察した。

### 実験方法

1. パネルの検定： 官能評価試験を行う前にまず、3種類のパネル資格検定試験を実施し、古川の設定した基準<sup>68)</sup>に合格した6名のパネル（20代男子2名、20代女子2名、30代女子1名、40代男子1名）で試作エキスの官能評価を行った。

2. 官能評価の試験方法： 甘味、苦味、塩味、酸味、旨味の5基本味と、コク、カニらしさの計7項目については3段階評点法（2：明らかに感じる、1：僅かに感じる、0：全く感じない）で採点し<sup>69)</sup>、平均値で表示した。味と匂いの嗜好に関する総合評価は、5段階評点法（+2：好き、+1：やや好き、0：どちらともいえない、-1：やや嫌い、-2：嫌い）で評価し、平均値で示した。

### 結果および考察

1. エキスの基本5味： 各エキスの甘味、苦味、塩味、酸味、および旨味の3段階評価法による官能評価結果を積算し、Fig.6-3-1に示した。各評価項目の最高点は2点であるので、7種のカニに対する評価点を合計すると、14点満点で表示される。エキスの調製法にかかわらず、これらの小型カニ類を用いたエキスは甘味（熱水抽出10.4点、自己消化11.4点、以下同様）と旨味（8.0点、10.0点）に富むことが分かった。しかし、自己消化法により調製した場合、



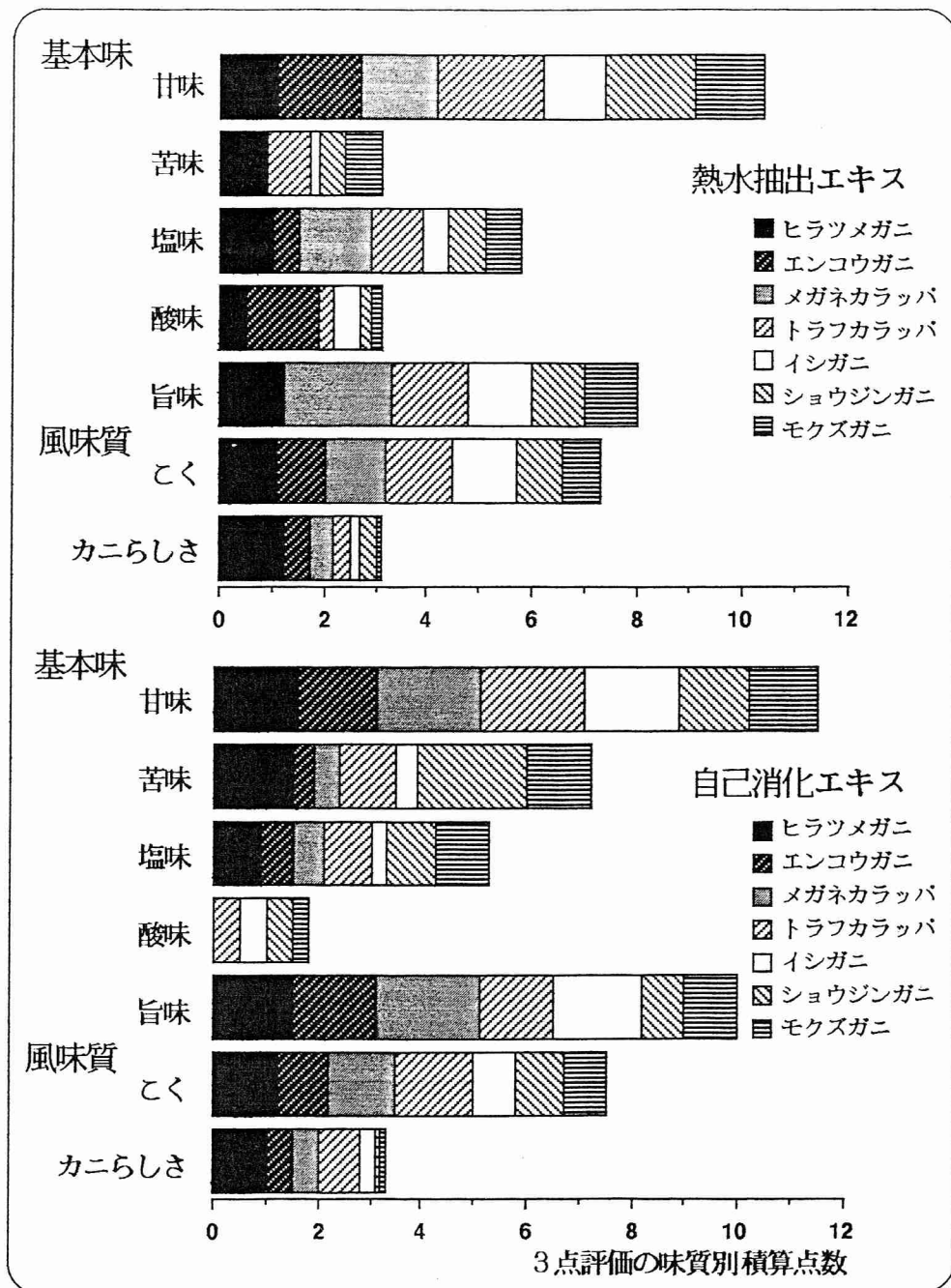


Fig. 6-3-1 製造法の違いによるエキスの味質の差

熱水抽出エキスを比べて苦味（3.2 点、7.2 点）が著しく高かった。この傾向はショウジンガニで、特に顕著であった。一方、熱水抽出エキスで酸味が強かったエンコウガニは、自己消化法で調製すればそれを抑制できることが分かったが、他の6種のカニでは酸味に関してあまりはっきりした変化が認められなかった。

2. エキスのこくとカニらしさ： 評価結果を基本5 味とともに Fig. 6-3-1 に示した。いずれのエキスもこくはほぼ同程度であったが、カニらしさに関しては熱水抽出法によるヒラツメガニエキスと自己消化法で調製したトラフカラッパエキスが優れていた。

3. エキスの総合的な味と匂い： 各エキスの味と匂いの官能評価結果を Fig. 6-3-2 に示した。熱水抽出エキスでは、メガネカラッパとモクズガニが味と匂いの両項目で高得点を得ており、エンコウガニとヒラツメガニがこれに次いでいた。自己消化エキスでは、トラフカラッパの味が非常に好評であったのに対して、ショウジンガニは Fig. 6-3-1 に示したように苦味が目立ち、また低級脂肪酸様の匂いも強かったので極端に嫌われた。

## 総 括

カニの呈味に深く関与することが明らかになっている主要成分を含む、約60種類のエキス成分の分析結果と官能評価結果を総合すると、供試した7種の未利用小型カニ類のうち、カラッパ類2種とヒラツメガニはそのままでも食品加工素材として使えるが、魚貝類エキスや単独の調味料を何種類かバランス良く配合<sup>15)</sup>することにより、十分にカニ香味の特徴を有する調味素材として実用化できる可能性が期待された。しかし、ショウジンガニから調製した自己消化エキスは、食用には適さないことが示された。

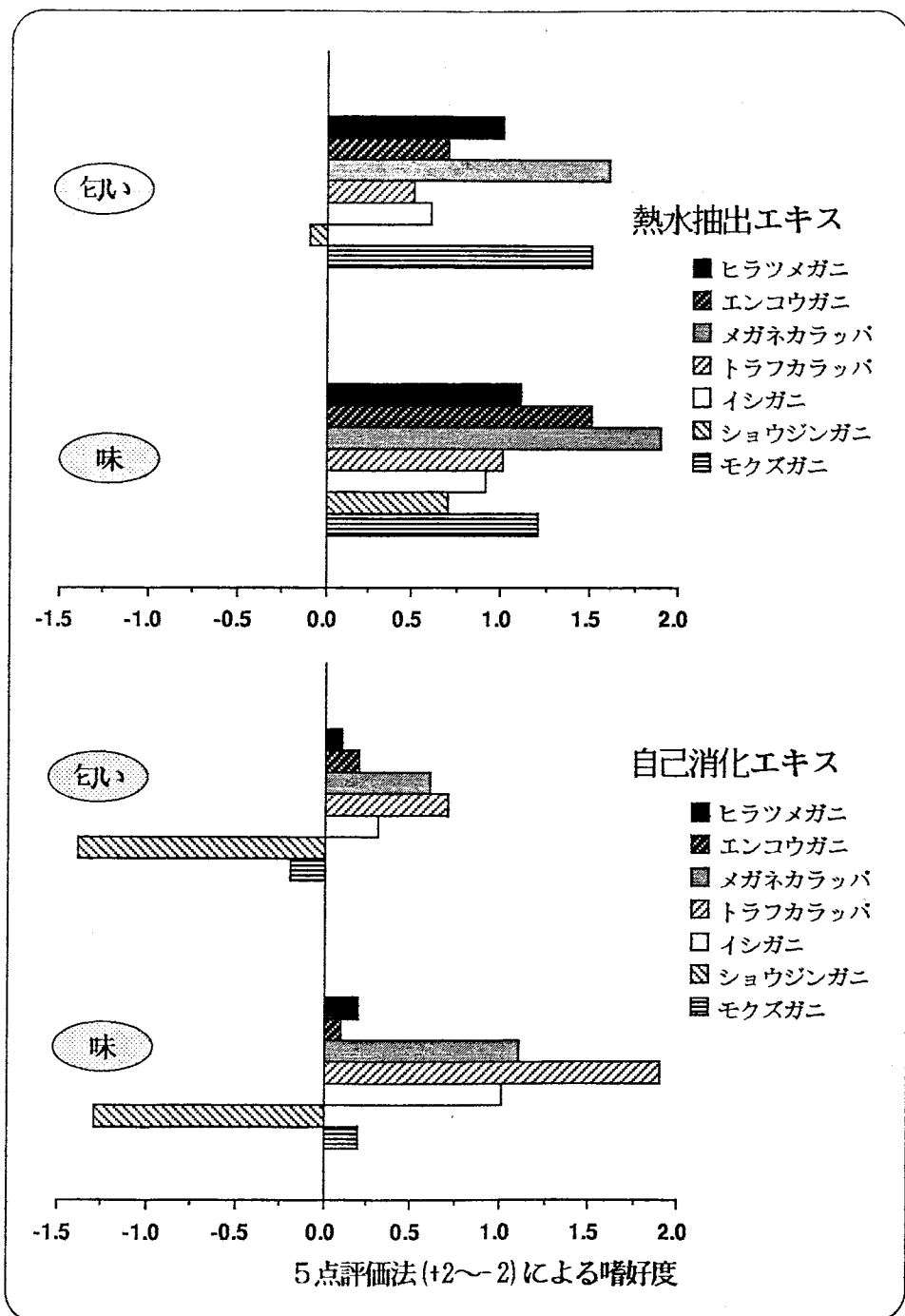


Fig. 6-3-2 試作カニエキスの味と匂いの評価

## 総 括

本論文は中国、韓国および日本の三か国で広く用いられている伝統的調味料と天然エキスについて、各地域の製品ごとの食品化学的特性と安全性、および製造に関する諸問題を明らかにしようと考えて行ったものである。以下に得られた成果を要約する。

1) 三か国の伝統的調味料のうち、醤油と食酢の歴史を調査し、また天然エキスの現状と将来展望を調査、総括し、伝統的調味料は地域ごとに製造法や原料等が異なり、住民の食嗜好とも深い関わりを持つことと、天然エキスの将来性を明らかにした。

2) 日本産濃口醤油を基準とし、中国および韓国産醤油の比較検討を行い、地域ごとの遊離アミノ酸組成の特徴と、それに由来するフレーバー上の特性を明らかにした。また有機酸組成もかなり異なっていたが、これには使用菌株の違いも影響しているものと推定した。さらに緩衝能曲線の測定から、エキス成分の分布状態の概略が把握でき、調味料の品質管理、特に基準値からの隔たりの程度を簡便に測定する有用な方法であることを明らかにした。

3) 三か国の食酢の諸特性の検討を行い、原料も製法が異なるにも拘らず伝統的食酢には共通して、味と深い関連を持つ遊離アミノ酸のほか、酢酸以外の有機酸含有量がいずれも一般製品と比べると10-20倍も高く、原料に応じた独特の濃厚な味と香りのあることを明らかにした。その反面、韓国産の食酢は酸味のみが強調された製品が多く、この理由として地域ごとの食嗜好の違いや使用形態の違いが存在することを指摘した。

4) 天然エキス中の呈味と関連の深い諸成分が緩衝能を有することに着目し、エキス緩衝能、アミノ酸組成および製造法との関係を追究し、製造法や原料の種類、原料の分解程度などのほか、著量分布する幾つかの特定の成分を、各pH領域ごとの緩衝能の割合などから推定できることを実証した。また、こくやのびなど官能上の二三の特徴と一定の関連を有することも示し、由来のはっきりしない製品の評価指標としても有用であることを明らかにした。

5) 食品の安全性の観点から、調味料中の変異原の問題を取り

上げ、まず、公定法を用いて醤油中の変異原性を調べる場合、His が混在している試料では定量的な処理が困難であることを明らかにした。そこで、微量変異原性物質の検出に優れているだけでなく、試料中にHis が共存しても影響を受けないという前進変異試験法の適用を試み、食品中の変異原検索のための実験条件を設定した。本法を用いて、三か国の醤油類37種について変異原性を評価したところ、すべての検体に変異原性の存在を確認し、市販醤油の中には公定法では検出できない変異原物質の存在することを明らかにした。続いて天然エキスにもこの方法を適用し、変異原性の検索を行ったところ、これまで全く安全と考えられていた熱水抽出エキスを含む約半数の検体から変異原性を見出したが、変異原物質にはどの濃度以下であれば安全かという基準の設定は困難であることを指摘し、今後その本体と各工程における変動を追究し、可能な限り生成を抑制すべきことを提唱した。

6) 工業的に未利用の小型水産生物を原料として、抽出法および分解法で天然エキスを製造し、調味料としての有効利用を試み、大半のエキスが調味素材として利用できることを示した。また味と匂いについての官能評価から、小型カニ類を用いたこれらのエキスは甘味と旨味に富み、7種のうち3種はそのままでも、食品加工用の調味素材として使用できることを明らかにした。

以上、本論文は中国・韓国・日本産醤油、食酢、天然エキスの製造法の違い、原料の違い、製品中の成分の違いなどを明らかにすると同時に、従来にない新しい観点からの品質評価や、従来法を改良した新しい方法による変異原物質の確認など、安全性の問題点を明らかにしたもので、今後の食品衛生上重要な意義があるものと考ええる。更に未利用資源利用の可能性を示し得たことは、これからの資源枯渇の時代に一つの方向性を示したものとして、非常に意義のあることと考える。

## 謝 辞

本論文の大部分は著者が、『文化交流の促進のための中華人民共和国政府と日本国政府との間の協定』に基づく「中国政府派遣訪問研究員」として、1991年11月－1994年3月の期間にわたり、東京水産大学食品生産学科食品製造学講座（指導教官：林 哲仁助教授）で行った研究を取りまとめたものであります。

本研究は渡辺悦生教授のご指導とご鞭撻の下に行われたものでありますが、特に、限られた日程の中で学位論文を完成させることができましたのは、ひとえに先生の終始変わらないご厚情の賜物であり、ここに深く感謝申し上げる次第であります。林 哲仁助教授には、研究計画の立案、遂行、結果の整理および論文作成の各段階で昼夜を分かたず、ご指導をいただきました。また、国立公衆衛生院地域衛生環境学部室長の後藤純雄博士には、第五章の研究を行うにあたりまして、全面的にご助力とご指導をいただきました。これらの先生方のお力添えが無ければ、本論文は今日の姿を見ることはありませんでした。また、論文の取りまとめにあたりましては、食品生産学科の小泉千秋教授、平野敏行教授、藤井建夫教授のご校閲を賜り、種々の有益なご助言とご議論をいただきました。誠に有り難うございました。

研究室での広範、かつ大量の実験を遂行するために、資源工業化学研究室助手の遠藤英明博士から賜りましたご芳情にも、心からの感謝を捧げたいと存じます。また、同研究室大学院生の大久保忠利氏、酒井紀久子氏、卒論生の秋葉友明氏には実験に際して種々ご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

著者が日本で本研究を行うことができましたのは、奉職先である中国ハルビン市・黒龍江商学院の諸先生方のご理解とご援助のお陰であり、心からの感謝とお礼を申し上げます。

また滞在期間延長後も、著者が何の心配も無く研究活動に専念できましたのは、日本の友人達の厚い友情と無償のお力添えの賜物であります。なかでも財団法人新制作座（理事長：真山美保先生）の皆様と㈱新鮮市場（磐田市）の大杉照芳様が物心両面にわたり、全面的にお支え下さいましたことは生涯忘れることができません。深く深く感謝申し上げますとともに、今後微力ではありますが中日友好のかけ橋となれるよう、努力して参りたいと思っております。日本の皆様、本当に有り難うございました。

## 文 献

- 1) 河野友美：日本東西の嗜好と食文化の差「食文化と嗜好」，光琳，東京，1991，pp.1-19.
- 2) 江口 祝：食品へのエキスの利用「魚介類のエキス成分」，坂口守彦編，恒星社厚生閣，東京，1988，pp.116-125.
- 3) 石田賢悟：天然エキスを利用した調味料「隠し味の科学」，斉藤 浩、大田静行編，幸書房，東京，1992，pp.220-235.
- 4) 大塚 滋：しょうゆへの道「しょうゆ世界への旅」，東洋経済新報社，東京，1987，pp.35-66.
- 5) 野中順三九：水産加工の問題点「水産利用原料」，恒星社厚生閣，東京，1987，pp.16-21.
- 6) 太田冬雄：水産加工技術総説「水産加工技術」，恒星社厚生閣，東京，1985，pp.1-6.
- 7) 川田正夫：醤油前史「日本の醤油」，三水社，東京，1991，pp.19-51 & 170-172.
- 8) 河野友美：しょうゆの完成と日本人「しょうゆ味の旅」，玉川大学出版社，東京，1984，pp.81-97.
- 9) 商業部教育司：「醸造調味品工芸知識」，重慶出版社，重慶1984，pp.1-2.
- 10) 大塚 滋：酢の醸造学「酢の科学」，飴山 實，大塚 滋編，朝倉書店，東京，1993，pp.1-66.
- 11) 柳田友道：酒から自然に生まれた酢「うま味の誕生」，岩波書店，東京，1992，pp.147-152.
- 12) 中国商業部教育司：醤油生産工芸「醸造調味品工芸知識」，重慶出版社，重慶，1984，pp.69-89.
- 13) 落合慶一郎：天然調味料の市場動向「天然調味料総覧」食品化学新聞社，東京，1988，pp.3-32.
- 14) 越智宏倫：天然調味料の定義と沿革「天然調味料」，光琳，東京，1993，pp.1-8.
- 15) 賀田恒夫：食品の安全性における変異原性の評価「食品の安全性評価」粟飯原景昭編，学会出版センター，1987，pp.191-200.

- 16) J.Velisek, T.Davidek, J.Davidek, and Hamburg, "3-Chloro-1,2-propanediol derived amino alcohol in protein hydrolysate." J.Food Sci., 56, 136-138(1991).
- 17) J.Velisek, T.Davidek, J.Davidek, V.Kubelka and I.Viden, "3-Chloro-1,2-propanediol derived amino acids in protein hydrolysate." J.Food Sci., 56, 136-138(1991).
- 18) WHO Technical Report Series, "Evaluation of certain food additives and contaminants." World Health Organization, 1993, pp.30-32.
- 19) Editorial board, "Lowered levels for chloropropanols in HVP urged", Food Chemical News, June, 29, 1992, pp.20-22.
- 20) T.Tahira, Y.Fujita, M.Ochiai, K.Wakabayashi, M.Nagao, and T.Sugimura, "Mutagenicity of soy sauce treated with a physiologically feasible concentration of nitrite." Mutation Research, 174, 255-258(1986).
- 21) 大澤俊彦：食品変異原の生成と抑制，日本食品工業学会誌，37，311-319(1990)。
- 22) D.M.Maroon and B.N.Ames, "Revised method for the Salmonella mutagenicity test." Mutation Research, 113, 173-215(1983)。
- 23) T.Skopek, H.L.Liber, J.J.Krolewski, and W.G.Thilly, "Quantitative forward mutation assay in Salmonella typhimurium using 8-azaguanine resistance as a genetic marker." Proc.Natl.Acad.Sci.USA, 75, 410-414(1978)。
- 24) T.Skopek, H.L.Liber, D.A.Kaden, and W.G.Thilly, "Relative sensitivities of forward and reverse mutation assays in Salmonella typhimurium. Proc.Natl.Acad.Sci.USA, 75, 4465-4469(1978)。
- 25) 大林太良：食文化の複眼的、総合的考察「味噌・醤油・酒の来た道」，森 浩一編，小学館，東京，1987，pp.34-53。
- 26) 陳 舜臣：中国の食物史「味噌・醤油・酒の来た道」，森 浩一編，小学館，東京，1987，pp.8-33。



- 27) 包 啓安：醬と醤油の淵源とその生産技術について (2)，釀協誌，77，439-445 (1982)。
- 28) 杉山信太郎：大豆の起源について，釀協誌，87，890-899 (1992)。
- 29) 金 宅圭：漢民族の食文化「味噌・醤油・酒の来た道」，森浩一編，小学館，東京，1987，pp.72-99。
- 30) 島田彰夫：韓国における大豆利用発酵食品，釀協誌，81，103-109 (1986)。
- 31) 木村延二郎：タイ魚醤と台湾のしょうゆについて，醬研，6，54-57 (1980)。
- 32) 太田静行：ショッツルなどの魚醤「食品調味論」，幸書房，東京，1976，pp.49-53。
- 33) 石毛直道：東アジア，東南アジアのナレズシ，国立民族学博物館研究報告，11，606-667，(1986)。
- 34) ヤマサ醤油：しょうゆの歴史，「しょうゆの本」，ヤマサ醤油株式会社，銚子，1990，pp.38-58。
- 35) 川田正夫：江戸時代における日本醤油の海外進出「日本の醤油」，三水社，東京，1991，pp.78-89。
- 36) 平野正章：しょうゆの知識「しょうゆの本」，平野正章，田村平治編，柴田書店，東京，1974，pp.1-123。
- 37) ヤマサ醤油：しょうゆの＜基本編＞「しょうゆの本」，ヤマサ醤油株式会社，銚子，1990，pp.7-36。
- 38) 広瀬義成：JAS 醤油の品質傾向，釀協誌，87，788-791 (1992)。
- 39) 広瀬義成：しょうゆのJAS、この10年，釀協誌，81，454-456 (1986)。
- 40) 上海市粮油工業公司技校・上海市釀造科学研究所：醤油質量規格「発酵調味品生産技術（中冊），発酵調味品生産工芸」，輕工業出版社，北京，1984，pp.14-209。
- 41) 劉 宝家，李 素梅，柳 東：水産類調味品「食品加工技術工和配方大全（中巻）」，科学技術文献出版社，北京，1991，pp.373-391。
- 42) 上海市粮油工業公司技校・上海市釀造科学研究所：醤油質量規格「発酵調味品生産技術（中冊），発酵調味品生産工芸」

- 軽工業出版社，北京，1984，pp.286-334.
- 43) フードケミカル編集部：転換期を迎える天然系調味料市場，  
フードケミカル，8(7) 77-87，1992.
- 44) 越智宏倫：天然調味料の製造機械・装置「天然調味料」，光  
琳，東京，1993，pp.77-117.
- 45) 任 恵峰，林 哲仁，遠藤英明，渡辺悦生：遊離アミノ酸組  
成から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴，日水誌，  
59，1929-1935(1993).
- 46) 任 恵峰，林 哲仁，遠藤英明，渡辺悦生：エキスの品質指  
標としての緩衝能とアミノ酸の役割，日水誌，59，177-182  
(1993).
- 47) 任 恵峰，林 哲仁，遠藤英明，渡辺悦生： $\beta$ -緩衝能から  
見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴，日水誌，59，  
1937-1943 (1993).
- 48) 科学技術庁資源調査会：調味料および香辛料「四訂日本食品  
標準成分表」，大蔵省印刷局，東京，1982，pp.28-36 & 280 -  
281.
- 49) 王 瑛，黄 明，黄 煥昌：醤油分析成分表「調味品加工与  
検驗」，上海科学技術出版社，上海，1987，pp.60-63 & 266  
-267.
- 50) 厚生省公衆衛生局栄養課：「日本人の栄養所要量」，第一出  
版株式会社，東京，1983，pp.104-108.
- 51) 大磯敏雄：穀類と加工品「食品のアミノ酸含量表」，第一出  
版，東京，1984，pp.18-27.
- 52) 石田賢吾：天然調味料の性質と利用，食工誌，25，167-178  
(1978).
- 53) 茂田井宏：醤油の褐変，食工誌，23，372-384(1976).
- 54) 池見元宏，小笠原泰：しょつつるの味，醸協誌，75，898-  
902 (1980).
- 55) 科学技術庁資源調査会，資源調査所：食品可食部100 g 当た  
りのアミノ酸組成「日本食品アミノ酸組成表」，大蔵省印刷  
局，東京，1986，pp.14-25.
- 56) 千葉秀雄：しょうゆのJAS 格付検査について，醸協誌，80，

- 590-592 (1985).
- 57) 日本醤油研究所：市販しょうゆ分析表，醤研誌，16，179-180 (1990).
- 58) 柳田友道：バラエティに富んだ発酵副食品「うま味の誕生」岩波書店，東京，1992，pp.91-128.
- 59) 河野友美：日本東西の嗜好と食文化の差「食文化と嗜好」，光琳，東京，1991，pp.77-93.
- 60) 横塚 保：しょうゆの科学「しょうゆの本」，柴田書店，東京，1974，pp.167-191.
- 61) 上海市粮油工業公司技校，上海市釀造科学研究所：「発酵調味品生産技術（下冊），発酵調味品検驗」，輕工業出版社，北京1984，pp.140-145.
- 62) 広瀬義成：しょう油（その1），釀協誌，79，101-105 (1984).
- 63) T.Ugawa, S.Konosu, and K.Kurihara: Enhancing effects of NaCl and Na phosphate on human gustatory responses to amino acids., Chemical Senses, 17, 811-815 (1992).
- 64) 科学技術庁資源調査会：魚介類「四訂日本食品標準成分表」，大蔵省印刷局，東京，1982，pp.108-109.
- 65) 渡辺悦生，最上和江，林哲仁，外山健三：マイワシフィッシュミールの品質評価にその水抽出液の緩衝能を用いる試み，日水誌，57，951-955 (1991).
- 66) 田中秀夫，辻 啓一：しょう油の官能評価と緩衝能曲線，釀協誌，78，23-26 (1983).
- 67) 大熊恵美子，阿部宏喜：かつお節および各種だし材料の緩衝能と寄与化合物．日食工誌，39，239-244 (1992).
- 68) 古川秀子：パネルの訓練と商品開発，釀協誌，79，419-422 (1983).
- 69) 大田静行：官能検査「食品調味論」，幸書房，東京，1976，pp. 275-298.
- 70) 宋 鋼，伊藤 寛，曹 小紅：中国の醤油事情について，釀協誌，86，506-511 (1991).
- 71) 宋 鋼，伊藤 寛：中国の最近の醤油技術および台湾の蔭油について，釀研，16，138-145 (1990).

- 72) 柳田 藤治 : 食酢 ( その 1 ) , 醸協 , 80, 450-453 (1985) .
- 73) 毛 羽揚 : 酸味調味料「調理色香味調味料」, 中国商業出版社 , 北京 , 1991, pp.59-66 .
- 74) 上海市粮油工業公司技校・上海市釀造科学研究所 : 醬油質量規格「発酵調味品生産技術 ( 中冊 ) , 発酵調味品生産工芸」 輕工業出版社 , 北京 , 1984, pp.272 -277 .
- 75) 河野友美 : 酢「調味料」新・食品事典⑦ , 真珠書院 , 東京 , 1991, pp.95-124 .
- 76) 正井博之 : 食酢の味 , 醸協 , 75, 888-891 (1980) .
- 77) 伊藤 寛 : 食酢 ( 1 ) , 醸協 , 73, 200-208 (1978) .
- 78) 包 啓安 : 中国食酢の釀造技術について ( 1 ) 醸協 , 83, 462-471, (1988) .
- 79) 包 啓安 : 中国食酢の釀造技術について ( 2 ) 醸協 , 83, 534-543, (1988) .
- 80) 包 啓安 : 中国食酢の釀造技術について ( 3 ) 醸協 , 83, 681-686, (1988) .
- 81) 栗原堅三 : 味物質の構造と受容機構「味覚・嗅覚」, 化学同人 , 京都 , 1990, pp.39-43 .
- 82) 成瀬宇平 , 野崎洋光 : 酢ーおいしさを引き立て、健康によい秘密「調味料選ぶポイント使うコツ」, 草思社 , 東京 1992, pp.180-220 .
- 83) 柳田 藤治 : 食酢 ( その 2 ) , 醸協 , 80, 534-537 (1985) .
- 84) 柳田 藤治 : 食酢 ( その 3 ) , 醸協 , 80, 798-800 (1985) .
- 85) 森 明彦 : 食酢の成分と官能特性 , 醸協 , 75, 18-25 (1980) .
- 86) 中村訓男 , 森 明彦 : 釀造酢の成分と官能特性の關係の研究 , 醸協 , 75, 332-336 (1980) .
- 87) 柳田 藤治 : 食酢 ( その 4 ) , 醸協 , 80, 851-855 (1985) .
- 88) 柳田 藤治 : 酢の釀造学「酢の科学」, 飴山 實 , 大塚 滋編 朝倉書店 , 東京 , 1993, pp.108-188 .
- 89) 伊藤 寛 : 食酢 ( 2 ) , 醸協 , 73, 453-460 (1978) .
- 90) 坂口守彦 : 非タンパク態窒素化合物「魚介類の微量成分」池田 静徳編 , 初版 , 恒星社厚生閣 , 東京 , 1981, pp.2-31 .
- 91) 須山三千三 , 清水哲二 : カルノシンとそのメチル化合物の緩

- 衝能と呈味性. 日水誌, 48, 89-95(1982).
- 92) 坂口守彦: 魚介類のエキス成分とその代謝「水産生物化学」山口勝己編, 初版, 東京大学出版会, 東京, 1991, pp.80-101.
- 93) 須山三千三: 魚肉の緩衝能に関する研究 - II. 緩衝能に及ぼすトリメチルアミノオキサイド及び尿素の影響. 日水誌, 24, 271-275(1958).
- 94) T. Hayashi, K. Yamaguchi, and S. Konosu: Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. J. Food Sci., 46, 479-483 & 493(1981).
- 95) M. Suyama, T. Hirano, and T. Suzuki: Buffering capacity of dark muscles of yellowfin tuna. Nippon Suisan Gakkaishi, 52, 2171-2175(1986).
- 96) M. Suyama, M. Maruyama, and S. Takeuchi: Chemical composition of the extracts of whale meat and its change during condensation., Nippon Suisan Gakkaishi, 36, 1250-1257(1970).
- 97) B. Commoner, A. J. Vithayathil, P. Dolara, S. Nair, P. Madyastha, and G. C. Cuca, "Formation of mutagens in beef and beef extract during cooking." Science, 201, 913-916(1978).
- 98) L. F. Bjeldanes, M. M. Morris, J. S. Felton, S. Healy, D. Stuermer, P. Berry, H. Timourian, and F. T. Hatch, "Mutagens from the cooking of food. II. Survey by Ames/Salmonella test of mutagen formation in the major protein-rich foods of the American diet." Fd. Chem. Toxic., 20, 357-363(1982).
- 99) 村岡知子, 大下市子: 調理食品の変異原性について - 青綿法による変異原活性の測定, 環境変異原研究, 2, 22-24, (1983).
- 100) 村岡知子, 大下市子, 安田公子: 調理食品の変異原性について - 青綿法による変異原活性の測定 II -, 環境変異原研究, 6, 125-128(1984).

- 101) 篠原和毅：食品の加工・調理に伴う変異原物質の生成に関する研究，栄養と食糧，38，83-95(1985)。
- 102) K.Kikugawa, T.Kato, and H.Hayatsu, "Mutagenicity of smoked, dried bonito products." Mutation Research, 158, 35-44(1985)。
- 103) 村岡知子：調理食品中に生成する変異原活性に関する研究－変異原活性と脂質成分の相互関係の検索，研究報告書（日産科学振興財団），1,87-106,(1987)。
- 104) 久岡祥子，藤井久美子，大野佳美，村岡知子：焼き肉の変異原活性に及ぼす調理方法の影響，山陽学園短期大学研究論集，19，31-38,(1988)。
- 105) 大下市子，金森久幸，水田満里，坂本征則：しょうゆの変異原性の加熱による変化と $\beta$ -カルボリン誘導体の分析，栄養と食糧，42，467-472,(1989)。
- 106) G.Hagenman, R.Kikken, F.Hoor, and J.Kleijnans, "Linoleic acid hydroperoxide concentration in relation to mutagenicity of repeatedly used deep-frying fats." Lipids, 24, 899-902(1989)。
- 107) C.Sflomos, R.Papadopoulou, and K.Athanasiou, "Temperature and time effects on mutagen production in cooked lamb meat." Mutagenesis, 4, 228-229(1989)。
- 108) P.J.Barrington, R.S.U.Baker, A.S.Truswell, A.M.Bonin, A.J.Ryan, and A.P.Paulin, "Mutagenicity of basic fractions derived from lamb and beef cooked by common household methods." Fd.Chem.Toxic., 28, 141-146(1990)。
- 109) I.Ekasari, H.E.Berg, W.M.F.Jongen, and W.Pilnik, "Characterization of mutagenic compound(s) in heated orange juice." Food Chem., 36, 11-18(1990)。
- 110) M.Friedman, R.E.Wilson, and I.I.Ziderman, "Effect of heating on mutagenicity of fruit juices in the Ames test." J.Agric.Food Chem., 38, 740-743(1990)。
- 111) G.Hagemen, R.Hermans, F.Hoor, and J.Kleijnans, "Mutagenicity of deep-frying fat, and evaluation of

- urine mutagenicity after consumption of fried potatoes." *Fd. Chem. Toxic.*, 28, 75-80(1990).
- 112) 菊川清見, 加藤哲太: 12. 食品汚染-加熱, 調理におけるがん変異原物質, *公衆衛生*, 55, 183-187, (1991).
- 113) 濱田昌之, 石井隆一郎: 植物中の変異原不活性化因子の検索, *近畿大学環境科学研究所研究報告*, 15, 6-9, (1987).
- 114) 濱田昌之, 吉川賢太郎, 石井隆一郎: 変異原と変異原不活性化因子について, *近畿大学環境科学研究所研究報告*, 15, 11-13, (1988).
- 115) 濱田昌之, 吉川賢太郎, 石井隆一郎: 変異原と変異原不活性化因子について (第3報), *近畿大学環境科学研究所研究報告*, 17, 9-13.
- 116) H.Iwado, M.Naito, and H.Hayatsu, "Mutagenicity and antimutagenicity of air-borne particulates." *Mutation Research*, \*\*,\*\*\*-\*\*\*(1990).
- 117) 村上浩紀: 食品成分中の抗腫瘍物質, *栄養と食糧*, 33, 49-60, (1980).
- 118) S.Nakamura and M.Ugawa, "Genotoxicity and mutagenicity of chlorine-treated amino acids." *Chem. Express of Kinki Chem. Soc. Japan*, 7, 301-304(1992)
- 119) 溝口 敦: 即席麺の風味調味料は魔女の闇汁「あぶない食品物語」, *小学館*, 東京, 1993, pp.150-153.
- 120) 長原 歩, 大下克典: 醤油の変異原性に関する再評価, *変異原試験* 1, 36-45, (1992).
- 121) H.Hayatsu, T.Oka, A.Wakata, Y.Ohara, T.Hayatsu, H.Kobayashi, and S.Arimoto, "Adsorption of mutagens to cotton bearing covalently bound tri-sulfo-copper-phthalocyanine." *Mutation Research*, 119, 233-238(1983).
- 122) 早津彦哉: 環境汚染物質の簡易測定法の開発調査, *環境庁委託業務結果報告書*, (財団法人日本公衆衛生協会), 1-30, (1990).
- 123) H.Hayatsu, "Blue Cotton-Broad possibility in assessing mutagens/carcinogens in the environment." in "Advances

- in Mutagenesis Research 1" Ed. by G.Obe, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990, pp.1-26.
- 124) D. Maron, J. Katzenellenbogen and B. N. Ames, "Compatibility of organic solvents with the Salmonella /microsome test." Mutation Research, 88, 343-350 (1981).
- 125) N.Y. Kado, D. Langley, and E. Eisenstadt, "A simple modification of the Salmonella liquid-incubation assay. Increased sensitivity for detecting mutagens in human urine." Mutation Research, 121, 25-32 (1983).
- 126) 玉川勝美, 高橋陽子, 関敏彦, 角田行, 後藤純雄, 松下秀鶴: 高感度変異原性試験 (Microsuspension法) による室内空気汚染の評価 (第二報), 仙台市衛生試験所報, 2, 273-283, (1988).
- 127) 後藤純雄: 遺伝子工学的手法を用いた新しいサルモネラ指標菌株の開発と応用 - Microsuspension 法及び Spiral 法への応用, 環境変異原研究 12, 67-74 (1990).
- 128) 後藤純雄, 松下秀鶴, 高木敬彦: 前進突然変異試験法による環境変異原物質の高感度検出, 化学品安全, 6, 9-19 (1988).
- 129) P. Correa, "Salt enhances the mutagenicity of nitro-sated black beans." Nutrition and Cancer, 14, 1-3 (1990).
- 130) 長原 歩: 醤油と変異原性, 醬研, 11, 149-153, (1985).
- 131) 渡辺三恵, 太田敏博: SH 化合物による MX の変異原性抑制効果の作用機序, 日本環境変異原学会 (EMS Japan) 第22回大会 (東京) プログラム・要旨集, P.80.
- 132) 林 哲仁: 食品としての蟹, 水産ねり製品技術研究会誌, 15, 353-362 (1990).
- 133) 獅子倉祖憲: かに、重要種の解説「えび・かに料理」柴田書店, 東京, 1977, pp.44-59.
- 134) J. Bystedt, L. Swenne, and H.W. Aas: Determination of trimethylamine oxide in fish muscle., J. Sci. Food Agric., 10, 301-304 (1959).
- 135) S. Konosu, K. Yamaguchi, and T. Hayashi: Studies on fla-



- vor components in boiled crabs-I. Amino acids and related compounds in the extracts. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 44, 505-510 (1978).
- 136) T. Hayashi, K. Yamaguchi, and S. Konosu: Studies on flavor components in boiled crabs-II. Nucleotides and organic bases in the extracts. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 44, 1357-1362 (1978).
- 137) G. Sansone, M. Cotugno, I. Cosma, and P. Zatta: The effect of  $\beta$ -alanine on the concentration of taurine and other free amino acids during osmotic stress of *mytilus*., *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 67, 111-117 (1987).
- 138) A. V. Waarde: Biochemistry of non-nitrogenous compounds in fish including the use of amino acids for anaerobic energy production., *Comp. Biochem. Physiol.*, 91B, 207-218 (1988).
- 139) T. Hayashi, H. Ishii, and A. Shinohara: Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat. *Food Rev. International*, 6, 521-536 (1990).
- 140) S. Fuke and S. Konosu: Taste-active compounds in some food. *Physiol. Behavior*, 49, 863-868 (1991).
- 141) 新井 綜一, 藤巻 正生: 旨味の化学「味とにおいの化学」, 東京大学出版会, 東京, 1976, pp.160-162.
- 142) S. Yamaguchi and A. Kimizuka; Psychometric studies on the taste of monosodium glutamate. "Glutamic acid" Ed.
- 142) L. J. Filer, Jr., New York, Raven Press, 1979, pp.35-54.
- 143) 坂口 守彦: トリメチルアミンとその関連化合物「魚貝類の微量成分」, 恒星社厚生閣, 東京, 1981, pp.13-17.
- 144) T. Daikoku: Changes in osmotic and ionic concentrations of various tissues of the guppy with adaptation to sea water, and the effect of dietary trimethylamine on these changes., *Comp. Biochem. Physiol.*, 66A, 189-195 (1980).
- 145) L. S. Papadopoulos and G. Fine: Effect of gradual and

- acute changes in sailing on the moisture, salt, and free amino acid in the tail muscle of brown shrimp., J. Aric. Food Chem., 33, 1174-1177(1985).
- 146) T.Hayashi, K.Yamaguchi, A.Asakawa, and S.Konosu: Studies on flavor components in boiled crabs-III. Sugars, organic acids, and minerals in the extracts. Nippon Suisan Gakkaishi, 45, 1325-1329 (1978) .
- 147) 徳永俊夫：揮発性酸「魚臭・畜肉臭」太田静行編，恒星社厚生閣，東京1981，pp.13-17.
- 148) 鴻巣章二：臭気成分・酸類「水産利用化学」、恒星社厚生閣1992，pp.130-131.
- 149) T.Hayashi, K.Yamaguchi, and S.Konosu: Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat., J.Food Sci., 46, 479-483 & 493(1981).
- 150) M.Gillette: Flavor effects of sodium chloride., Food Technol., 39, 47-52 & 56(1985).
- 151) 北村太郎：新しい呈味香料，食品と容器，30，71-80(1989).